



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National Polytechnique de Toulouse*  
Discipline ou spécialité : *Génie Mécanique, Mécanique des Matériaux*

---

Présentée et soutenue par *Julien Sniezewski*  
Le 16 décembre 2008

Titre :  
*Etude in situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliages alumino-formeurs et de barrières thermiques aéronautiques*

---

### JURY

*J.R. NICHOLLS* Professeur University of Cranfield Rapporteur  
*P. FAUCHAIS* Professeur Université de Limoges Rapporteur  
*D. MONCEAU* Directeur de recherche CNRS Examineur  
*A. DELMAS* Maître de conférence HDR INSA Lyon Examineur  
*P. LOURS* Maître assistant HDR Ecole des Mines d'Albi Directeur de thèse  
*Y. LEMAULT* Maître assistant HDR Ecole des Mines d'Albi Directeur de thèse  
*F. CRABOS* Turboméca Invité / *V. VIDAL* Maître Assistante Ecole des Mines d'Albi Invitée

---

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie Civil, Procédés*  
Unité de recherche : *Centre de Recherche Outillages, Matériaux et Procédés*  
Directeur(s) de Thèse : *P. LOURS et Y. LEMAULT*  
Rapporteurs : *J.R. NICHOLLS et P. FAUCHAIS*

A ma mère, décédée le 3 mai 2005

A ma famille

A Julie

---

# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Ecole des Mines d'Albi dans le laboratoire du CROMeP (Centre de Recherche sur les Outillages, Matériaux et Procédés) dont je remercie le Directeur, Monsieur Gérard Bernhart.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur John Nicholls, Professeur à l'université de Cranfield (Grande Bretagne) et à Monsieur Pierre Fauchais, Professeur à l'Université de Limoges qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Monsieur Daniel Monceau, Directeur de recherche CNRS au CIRIMAT, Agnes Delmas, Maître de Conférence à l'INSA de Lyon, Monsieur Fabrice Crabos, Turboméca et Vanessa Vidal, Maître Assistant à l'Ecole des Mines d'Albi d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur Jean-Paul Arcens, à Monsieur Jean-Michel Mouys et à Monsieur Georges Nepsinski de l'Ecole des Mines d'Albi pour leur grande implication lors de la conception et de la réalisation du moyen d'essai d'oxydation. Je remercie également Mr Mickael Latger, Stagiaire du Lycée Louis Rascol pour sa participation au montage du moyen d'essai.

Mes remerciements vont également à Monsieur Michel-Yves Perrin, du CEMEF pour son aide très précieuse pour la réalisation d'analyses EBSD et à Monsieur Marc Chevalier de SUPAERO pour la mise à disposition de moyens d'essais expérimentaux.

Je remercie également Madame Justine Menuet, SNECMA et l'Université de Cranfield pour la fourniture des échantillons étudiés ainsi que Monsieur Aymeric Raffaitin, Turboméca, pour avoir fourni des échantillons mais aussi des éléments majeurs du moyen d'essais d'oxydation sous gradient thermique.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Serge Tovar, Ecole des Mines d'Albi, pour ses conseils avisés et son aide très précieuse tout au long de mes travaux. Je souhaite également remercier Monsieur Didier Adé et Mademoiselle Sabine Leroux, Ecole des Mines d'Albi, pour leur participation à l'obtention et au traitement des résultats présentés dans ce manuscrit.

Je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire (permanents, doctorants et stagiaires) au sein duquel règne une ambiance très chaleureuse. Plus particulièrement, je tiens à saluer Esther et Cathy pour leur aide tout au long de ma thèse et tous mes collègues de bureau pour qui il n'était pas toujours évident de me supporter.

Enfin, je remercie très sincèrement mes directeurs de recherche, Monsieur Philippe Lours et Monsieur Yannick Le Maout pour leur supervision, leurs conseils et surtout leurs encouragements.

---

---

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre I</b>	
<b><u>Oxydation et écaillage des alliages alumino-formeurs et des barrières thermiques / Moyens d'essais et de caractérisation</u></b>	<b>13</b>
<b>1 Oxydation à haute température des alliages alumino-formeurs</b>	<b>17</b>
1.1 Définition	17
1.2 Processus d'oxydation	18
1.3 Caractère protecteur	18
1.4 Croissance de la couche d'oxyde	19
<b>2 Protection des alliages par un revêtement</b>	<b>20</b>
2.1 Système métal/oxyde	20
2.2 Système métal/barrière thermique	21
2.2.1 Présentation/Historique	21
2.2.2 Applications	22
2.2.3 Constitution	23
2.2.4 Elaboration	26
2.2.5 Caractéristiques morphologiques des dépôts	27
<b>3 Ecaillage</b>	<b>29</b>
3.1 Etat de contrainte/Mécanismes d'écaillage	29
3.1.1 Origine des contraintes	29
3.1.2 Mode d'écaillage	30
3.1.3 Energie de déformation critique	32
3.1.4 Wedging (fissuration)	33
3.1.5 Buckling (cloquage)	33
3.2 Particularité de rupture des TBC	35
3.2.1 Endommagement des différentes couches	35
3.2.2 Endommagement des couches aux interfaces	36
<b>4 Caractérisation de l'endommagement</b>	<b>40</b>
4.1 Méthodes expérimentales	40
4.1.1 Les méthodes <i>ex-situ</i>	40
4.1.2 Méthodes de suivi <i>in-situ</i>	44
4.1.3 Méthodes d'analyse	46
4.2 Modélisation de l'oxydation cyclique et des phénomènes d'écaillage	48
4.2.1 Modèle p-k <sub>p</sub>	49
4.2.2 Modèle DICOSM	51
<b>Bilan</b>	<b>54</b>

---

## Chapitre II

<b><u>Matériaux, protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation</u></b>	<b>59</b>
<b>1 Matériaux étudiés</b>	<b>63</b>
<b>1.1 Alliage alumino-formeur</b>	<b>63</b>
1.1.1 Métallurgie de l'alliage utilisé	63
1.1.2 Préparation des échantillons	64
<b>1.2 Barrières thermiques</b>	<b>65</b>
1.2.1 Procédés de dépôt et microstructure.	65
1.2.2 Préparation des échantillons	66
<b>2 Moyens d'essai et protocole expérimental</b>	<b>68</b>
<b>2.1 Oxydation et caractérisation <i>in-situ</i> des phénomènes d'écaillage</b>	<b>68</b>
<b>2.2 Etude d'adhérence interfaciale des barrières thermiques.</b>	<b>70</b>
<b>3 Caractérisation morphologique et chimique / Caractérisation par analyse d'image</b>	<b>71</b>
<b>3.1 Caractérisation morphologique et chimique</b>	<b>71</b>
3.1.1 Analyse thermogravimétrique en thermobalance (ATG)	71
3.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	71
3.1.3 Diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD)	72
<b>3.2 Caractérisation de l'écaillage par analyse d'images</b>	<b>72</b>
3.2.1 Présentation	72
3.2.2 Méthodologie	73

## Chapitre III

<b><u>Conception et développement d'un banc d'oxydation cyclique pour l'étude vidéométrique de l'écaillage sous gradient thermique</u></b>	<b>77</b>
<b>1 Etat de l'art</b>	<b>81</b>
<b>1.1 Bilan sur les moyens et méthodes d'essai disponibles</b>	<b>81</b>
<b>1.2 Intérêts d'un moyen d'essai complémentaire</b>	<b>82</b>
1.2.1 Intérêt thermique	82
1.2.2 Intérêt des méthodes de suivi <i>in-situ</i>	83
<b>2 Expression du besoin</b>	<b>84</b>
<b>2.1 Aspect thermique</b>	<b>84</b>
2.1.1 Four	84
2.1.2 Porte-échantillons	84
<b>2.2 Aspect métrologie</b>	<b>85</b>
2.2.1 Vidéométrie	85
2.2.2 Température	85
2.2.3 Masse	85
<b>2.3 Fonctionnement</b>	<b>86</b>
2.3.1 Automatisation	86
2.3.2 Sécurité	86
<b>3 Conception</b>	<b>87</b>
<b>3.1 Principe de fonctionnement</b>	<b>87</b>
<b>3.2 Four</b>	<b>88</b>
3.2.1 Choix de la technologie	88

3.2.2 Choix de l'élément chauffant	89
3.2.3 Conception du bâti de l'élément chauffant	90
<b>3.3 Porte-échantillons</b>	<b>91</b>
3.3.1 Principe de fonctionnement	91
3.3.2 Etude numérique	92
3.3.3 Etude expérimentale	96
3.3.4 Dessin final	98
<b>3.4 Choix de moyens de mesure</b>	<b>102</b>
3.4.1 Capture des images	102
3.4.2 Mesure des températures	103
3.4.3 Masse	109
<b>3.5 Autres éléments</b>	<b>109</b>
3.5.1 Construction générale	109
3.5.2 Gestion du moyen d'essai	110
<b>3.6 Performances</b>	<b>111</b>
3.6.1 Performances thermiques	111
3.6.2 Performances optiques	117
<b>4 Bilan</b>	<b>122</b>
 <i>Chapitre IV</i>	
<b><u>Résultats Expérimentaux</u></b>	<b>125</b>
<b><i>Introduction</i></b>	<b>129</b>
<b><i>1 Oxydation et endommagement d'alliages aluminos-formeurs</i></b>	<b>130</b>
1.1 Introduction	130
1.2 Cinétiques d'oxydation	130
1.3 Produits d'oxydation	133
1.4 Conditions de perte d'adhérence de l' $Al_2O_3$	138
1.5 Conclusion	141
<b><i>2 Ténacité apparente des TBC EB-PVD</i></b>	<b>142</b>
2.1 Principe de l'indentation interfaciale	142
2.2 Conditions expérimentales	143
2.3 Résultats	144
<b><i>3 Ecaillage du PM2000</i></b>	<b>147</b>
3.1 Introduction	147
3.2 Températures critiques d'écaillage	147
3.2.1 Conditions expérimentales	147
3.2.2 Détermination des températures critiques d'écaillage	148
3.3 Observations microstructurales	151
3.4 Mode préférentiel d'écaillage	156
3.5 Approche énergétique	157
3.6 Cinétiques d'écaillage et facteurs d'influence	164
Introduction	164
3.6.1 Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde	164



---

3.6.2 Influence de l'état de surface	173
3.6.3 Effet de la microstructure	175
3.6.4 Effet de la vitesse de refroidissement au cours de chocs thermiques	184
3.6.5 Effet du Cyclage thermique	191
<b>Conclusion</b>	<b>195</b>
<b>4 Etude de l'écaillage des barrières thermiques</b>	<b>197</b>
4.1 Durée de vie des barrières thermiques	198
4.2 Morphologie des écaillages des barrières thermiques	199
4.3 Contrôle non destructif des écaillages des barrières thermiques	203
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>207</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>211</b>
<b>Tables des figures, tableaux et équations</b>	<b>223</b>
Chapitre I	223
Chapitre II	224
Chapitre III	224
Chapitre IV	225

---

---

---

# Introduction générale

La protection physico-chimique des alliages métalliques destinés à des applications à haute température, typiquement entre 1000 °C et 1300 °C, est généralement assurée par la croissance d'une couche d'oxyde qui se développe en service à la surface du matériau. Lorsque le matériau contient une quantité suffisante d'aluminium, c'est une couche d'alumine, particulièrement dense, compacte et adhérente, qui croît lors des phases de maintien à haute température. Cette couche se développe selon des cinétiques de croissance paraboliques et joue le rôle de barrière de diffusion protégeant ainsi l'alliage des agressions environnementales thermiquement activées.

Lorsqu'il est nécessaire de surcroît d'augmenter les températures de services, au voisinage des températures de fusion des alliages, par exemple dans le cas des superalliages à base de nickel destinés à la fabrication d'aubes de turbine aéronautiques, les matériaux doivent être revêtus d'une couche de céramique de faible conductivité thermique, typiquement de la zircone yttrée. Le revêtement, appelé barrière thermique, n'est pas déposé directement sur le superalliage mais sur une couche de liaison, elle-même alumino-formeuse. L'oxydation en service de la couche de liaison, sous forme d'alumine, confère au matériau une protection physico-chimique alors que la zircone, généralement poreuse et relativement épaisse pour générer le gradient thermique requis, le protège des effets endommageant de la température élevée des gaz de combustion.

En service, les alliages alumino-formeur et les systèmes de barrières thermiques subissent des contraintes complexes liées aux processus d'oxydation mais également et surtout aux transitoires de température subis lors des chocs et des cycles thermiques. En effet, les différences entre les coefficients de dilatation thermique des substrats et des oxydes formés ou déposés à leur surface, mais également les transformations de phases et les phénomènes d'inter-diffusion génèrent des déformations différentielles. Le cas échéant, ces déformations provoquent l'occurrence de contraintes résiduelles activant des processus inélastiques qui limitent la durabilité des systèmes multi-matériaux considérés. L'importance des déformations différentielles diffère selon les couches en présence. Relativement peu significatifs pour les barrières thermiques elles-mêmes, poreuses et présentant une certaine tolérance à la déformation grâce à une faible rigidité, ces mécanismes sont particulièrement importants pour les couches très denses d'alumine.

En tout état de cause, la durabilité est contrôlée par l'écaillage de la couche d'alumine qui se détache du substrat métallique ou de la couche de liaison. L'écaillage est étroitement lié aux propriétés d'adhésion interfaciale entre l'alumine et le substrat sur lequel elle se développe. Pour les alliages alumino-formeurs, l'écaillage de l'alumine conduit à une mise à nu du substrat et sa protection contre l'oxydation n'est plus assurée. Pour les systèmes de barrière thermiques, l'endommagement de l'alumine se traduit par un écaillage de la couche de zircone externe et la double protection, physico-chimique et thermique, est alors altérée. Les mécanismes d'écaillage, bien documentés dans la littérature, sont extrêmement complexes. Souvent purement intrinsèques aux matériaux en présence et étroitement liés à leurs caractéristiques thermomécaniques et microstructurales, ils peuvent également être influencés par les conditions de sollicitations en oxydation (vitesse de refroidissement, fréquence des cycles thermiques...). Dans le cas des barrières thermiques, des origines extrinsèques aux matériaux sont aussi abondamment commentées. Il s'agit d'une part des

---

impacts de particules étrangères présentes dans les turboréacteurs provoquant l'érosion des surfaces exposées et d'autre part de la pénétration de dépôts d'alumino-silicate de calcium-magnésium (CMAS) générant des délaminations interfaciales.

Le travail de doctorat présenté dans ce manuscrit a pour objectif d'étudier les modes de dégradation par écaillage d'un alliage fer-chrome-aluminium durci par dispersion d'oxyde d'yttrium (alliage ODS) d'une part et de systèmes de barrières thermiques déposés par pulvérisation cathodique (EB-PVD) sur un superalliage monocristallin d'autre part. L'enjeu des recherches est double. Elles visent en premier lieu à développer une méthode originale de suivi en temps réel des mécanismes d'écaillage. Un banc d'oxydation cyclique entièrement automatisé et instrumenté de caméras CCD est conçu et développé spécifiquement pour l'étude de l'écaillage des barrières thermiques. Il présente la particularité de générer un gradient thermique ajustable dans l'épaisseur des multimatériaux dans un souci de s'approcher au plus près des conditions de sollicitations rencontrées au plan industriel. L'approche *in-situ* vidéométrique utilisée permet de suivre les processus d'endommagements superficiels prévalents au cours des chocs thermiques subis par les matériaux en fonction de plusieurs paramètres intrinsèques aux matériaux tels que la microstructure ou l'état de surface des substrats ; ou bien extrinsèques aux matériaux tels que les températures d'oxydation, les vitesses de refroidissement ou encore l'accumulation de cycles d'oxydation et de refroidissement.

Le manuscrit est composé de quatre parties. Le premier chapitre décrit les processus d'oxydation des alliages alumino-formeur et les procédés de revêtement des superalliages par des barrières thermiques, les modes de dégradation par écaillage, les méthodes de caractérisation et les modèles d'écaillage. Le deuxième chapitre s'intéresse aux matériaux étudiés, aux protocoles expérimentaux développés ainsi qu'aux différentes méthodes de caractérisation utilisées. Le troisième chapitre décrit en détail la méthodologie de conception et de développement du banc d'oxydation cyclique pour l'étude vidéométrique de l'écaillage sous gradient thermique. Enfin le quatrième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Ce dernier chapitre est structuré autour de quatre parties distinctes. La première décrit en détail le comportement en oxydation de l'alliage FeCrAl alumino-formeur. La deuxième partie s'intéresse aux caractéristiques de ténacité interfaciale des systèmes de barrière thermique. Enfin, les troisième et quatrième parties décrivent le comportement à l'écaillage de l'alliage FeCrAl et des barrières thermiques respectivement.

---

---

---

## Chapitre I

### Oxydation et écaillage des alliages aluminosilicés et des barrières thermiques / Moyens d'essais et de caractérisation





<b>1 Oxydation à haute température des alliages alumino-formeurs</b>	<b>17</b>
1.1 Définition	17
1.2 Processus d'oxydation	18
1.3 Caractère protecteur	18
1.4 Croissance de la couche d'oxyde	19
<b>2 Protection des alliages par un revêtement</b>	<b>20</b>
2.1 Système métal/oxyde	20
2.2 Système métal/barrière thermique	21
2.2.1 Présentation/Historique	21
2.2.2 Applications	22
2.2.3 Constitution	23
2.2.4 Elaboration	26
2.2.5 Caractéristiques morphologiques des dépôts	27
<b>3 Ecaillage</b>	<b>29</b>
3.1 Etat de contrainte/Mécanismes d'écaillage	29
3.1.1 Origine des contraintes	29
3.1.2 Mode d'écaillage	30
3.1.3 Energie de déformation critique	32
3.1.4 Wedging (fissuration)	33
3.1.5 Buckling (cloquage)	33
3.2 Particularité de rupture des TBC	35
3.2.1 Endommagement des différentes couches	35
3.2.2 Endommagement des couches aux interfaces	36
<b>4 Caractérisation de l'endommagement</b>	<b>40</b>
4.1 Méthodes expérimentales	40
4.1.1 Les méthodes <i>ex-situ</i>	40
4.1.2 Méthodes de suivi <i>in-situ</i>	44
4.1.3 Méthodes d'analyse	46
4.2 Modélisation de l'oxydation cyclique et des phénomènes d'écaillage	48
4.2.1 Modèle p-k <sub>p</sub>	49
4.2.2 Modèle DICOSM	51
<b>Bilan</b>	<b>54</b>



# 1 Oxydation à haute température des alliages aluminos-formeurs

Les alliages et les revêtements aluminos-formeurs sont largement utilisés dans différents secteurs industriels où de bonnes caractéristiques vis-à-vis de l'oxydation à température sont requises. Ce bon comportement dans les environnements agressifs résulte d'une auto-protection des matériaux par le développement d'une couche d'oxyde stable et protectrice [1 (Nickel), 2 (Brady), 3 (Wahl)].

## 1.1 Définition

La corrosion sèche peut être définie comme une réaction à haute température ( $> 300^{\circ}\text{C}$ ) entre un métal ou un alliage et un environnement chimiquement agressif. Lorsque cet environnement est une phase gazeuse quelconque, on parle d'oxydation. Dans la plupart des cas, l'oxygène est l'élément oxydant prépondérant.

L'oxydation mène à la formation de produits de réaction solides ou gazeux. Bien souvent, une couche d'oxyde est formée sur le substrat d'origine. Ce phénomène peut avoir un caractère protecteur, ou au contraire destructeur, suivant la nature des éléments formés, les conditions de formation ou encore les conditions d'utilisation du matériau.

La figure I-1 représente les divers processus susceptibles d'intervenir lors de l'oxydation des métaux et alliages. La combinaison des processus de transport de matière, des processus interfaciaux et éventuellement de processus complémentaires tels que la formation d'oxydes volatils, l'oxydation interne ou intergranulaire conduit à une grande diversité de situations.

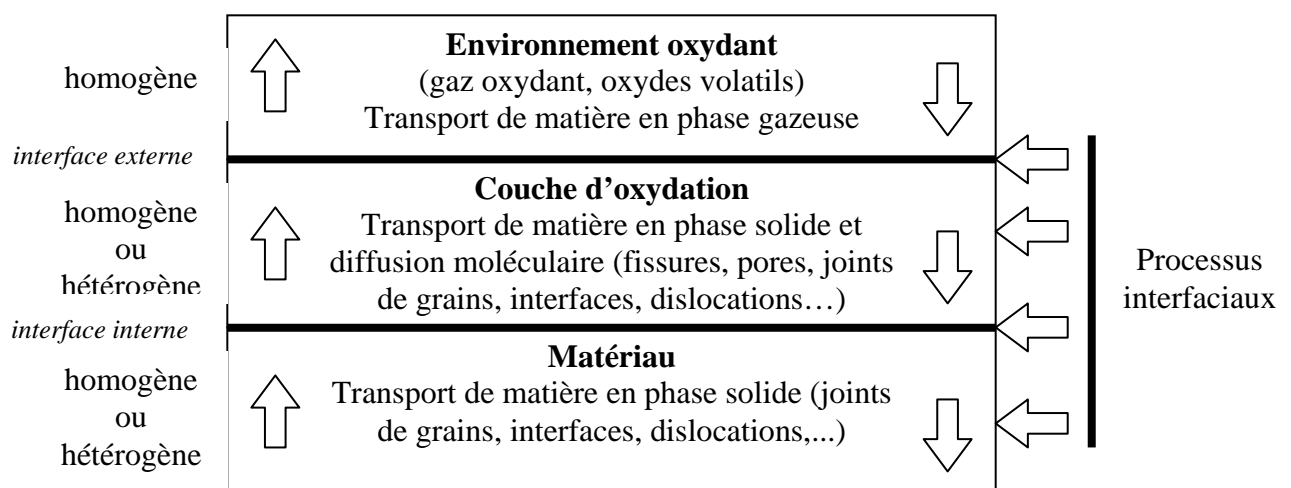


Figure I- 1: Représentation schématique des divers processus d'oxydation à haute température des métaux et alliages [4 (Huntz)]

## 1.2 Processus d'oxydation

Le développement d'une couche d'oxyde est un mécanisme complexe qui se compose de deux étapes [4 (Huntz)] : la formation en surface du métal d'un film d'oxyde continu puis son épaissement. L'étape de formation du film peut elle-même être divisée en quatre étapes (figure I-2) :

- la formation d'un film primaire d'oxyde par adsorption chimique de l'oxygène de l'air à la surface du matériau par dissociation et ionisation du gaz puis des valences de surface (a).
- la formation de germes épitaxiaux en des points préférentiels de la surface : précipités, émergence des dislocations, joints de grains, précipités...(b),
- la croissance latérale et verticale des germes...(c),
- ...menant à la formation d'une couche d'oxyde continue (d).

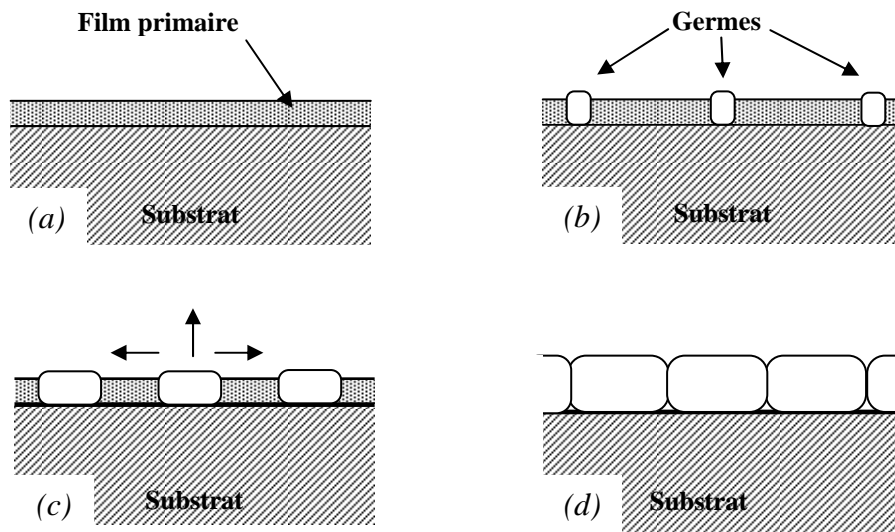


Figure I- 2: Processus de formation d'une couche d'oxyde [4 (Huntz)]

## 1.3 Caractère protecteur

Une couche d'oxyde peut avoir un caractère plus ou moins protecteur. Pour les applications à haute température, afin d'assurer une durée de vie la plus grande possible des composants, il est nécessaire d'utiliser des matériaux développant une couche d'oxyde la plus protectrice possible [2 (Brady), 4 (Huntz)]. Lorsque la couche superficielle est poreuse, l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) a accès à la surface du métal par l'intermédiaire des pores et la couche d'oxyde n'est pas protectrice. La cinétique d'oxydation suit alors une loi linéaire du type :

$$\Delta M = k.t$$

Equation I- 1

où

- $\Delta M$  est la variation de masse,
- $k$  est une constante dépendante de la température d'oxydation ainsi que la nature de l'oxyde formé,
- $t$  est le temps d'oxydation.

Lorsque la couche d'oxyde est dense et compacte, il y a un effet d'autoprotection tant que la couche reste adhérente et ne comporte ni porosité débouchante, ni fissure. L'oxydation est alors soit anionique, soit cationique. La cinétique d'oxydation suit alors une loi parabolique :

$$\Delta M = \sqrt{k_p \cdot t}$$

Equation I- 2

L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en phase  $\alpha$ , la chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et la silice ( $\text{SiO}_2$ ) sont les oxydes les plus recherchés pour la protection des alliages, pour l'utilisation à haute température [4 (Huntz)]. En effet, la diffusion de l'oxygène et du métal à travers ces oxydes est relativement basse ce qui limite l'oxydation. De plus, ce sont des oxydes généralement bien adhérents qui possèdent une très grande stabilité thermodynamique. Dans des conditions isothermes, la chromine procure une protection jusqu'à 1000-1100 °C, l'alumine jusqu'à environ 1400 °C et la silice jusqu'à 1700 °C.

### 1.4 Croissance de la couche d'oxyde

Une fois la couche d'oxyde formée, sa croissance dépend fortement des processus interfaciaux, de la nature des oxydes en présence, du substrat métallique et de l'environnement [4 (Huntz)]. Deux situations sont possibles (figure I-3):

- l'oxygène adsorbé sur l'oxyde se dissocie, passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface métal/oxyde, et se combine à cette interface avec les atomes de métal. La création d'oxyde se fait donc à l'interface métal/oxyde, on parle d'oxydation anionique,
  - le métal à l'interface métal/oxyde passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface oxyde/gaz, et se combine à cette interface avec l'oxygène adsorbé. La création d'oxyde se fait donc à l'interface oxyde/gaz, on parle d'oxydation cationique.
- On peut aussi avoir une combinaison des deux phénomènes.

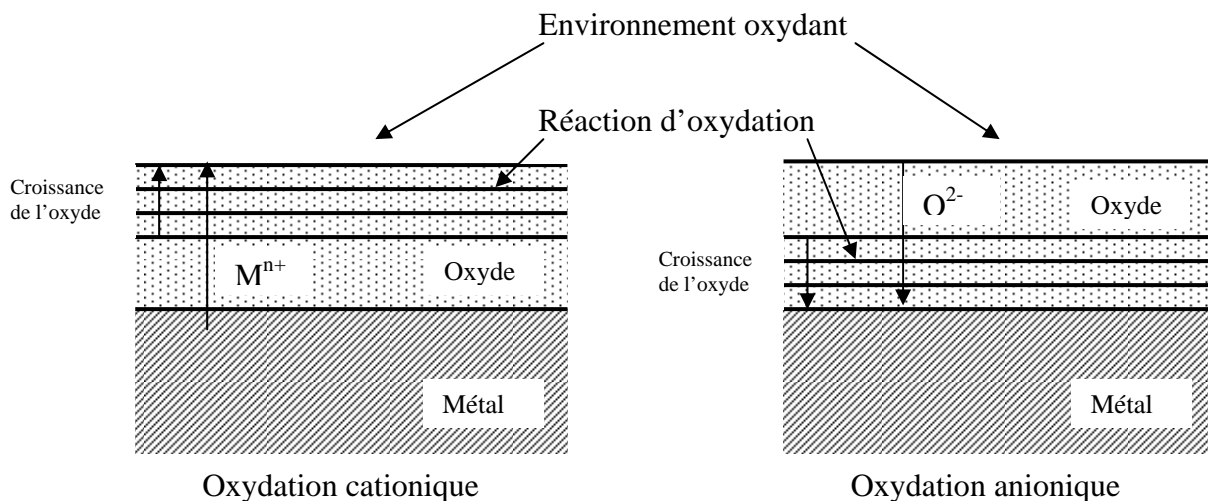


Figure I- 3: Les deux types d'oxydation [4 (Huntz)]

## 2 Protection des alliages par un revêtement

Selon les applications et les performances requises, la seule protection procurée par la couche d'oxyde qui croît à la surface du métal maintenu à haute température peut convenir à une utilisation optimale. Dans ce cas, grâce à un choix judicieux des nuances des alliages, on tentera de favoriser la croissance des couches denses et adhérentes telles de la chromine, l'alumine ou la silice. On peut ainsi parler de revêtement intrinsèque car il se développe naturellement à la surface de l'alliage.

Dans d'autres cas en revanche, lorsqu'on souhaite augmenter les températures de service, par exemple dans le domaine des turbines aéronautiques, il est nécessaire de garantir la protection physico-chimique et thermique de l'alliage utilisé en le revêtant. Ces revêtements extrinsèques peuvent être de nature très variée selon les applications. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux systèmes de barrières thermiques.

### 2.1 Système métal/oxyde

Les alliages destinés à des utilisations en conditions sévères telles que l'industrie du verre, les incinérateurs, les fours, les résistances, les turbines à gaz,..., doivent avoir de bonnes caractéristiques mécaniques dont une très bonne résistance au fluage à des températures supérieures 1000 °C. Il doivent aussi avoir une excellente résistance à l'oxydation, à la sulfuration, et à la carburation.

Pour ce type d'application, il est souhaitable d'utiliser des nuances aluminos-formeuses avec des teneurs en chrome et en aluminium assurant la formation d'une couche d'alumine par l'affinité plus importante de l'aluminium que le chrome avec l'oxygène. Les alliages ODS (Oxide Dispersion Strengthened) Fe-Cr-Al-Y ou Ni-Cr-Al-Y, souvent fabriqués par métallurgie des poudres ou les revêtements de type (Ni,Pt)Al ou MCrAlY sont largement utilisés. Leur résistance à l'oxydation est très bonne car ils développent, à haute température, une couche d'alumine protectrice (auto-protection), stable et adhérente avec une cinétique de croissance lente. Elle agit comme une barrière de diffusion vis-à-vis des espèces oxydantes. Les caractéristiques mécaniques de ces alliages restent également très bonnes à chaud. Parmi eux, on trouve couramment le MA956 ou 754, le PM2000, l'ODM751, la famille des Kanthal... L'incorporation d'une dispersion dense de fins précipités d'oxydes d'yttrium  $Y_2O_3$  dans la matrice métallique permet d'augmenter la résistance mécanique de ces alliages en agissant comme une barrière au développement des dislocations. De plus, l'élément réactif yttrium modifie la morphologie de la couche d'oxyde en évitant son ondulation. Il améliore également les caractéristiques protectrices de la couche d'oxyde. Elle est plus compacte et plus adhérente [5 (Tolygo), 6 (Turker), 7 (Fritscher)].

## 2.2 Système métal/barrière thermique

### 2.2.1 Présentation/Historique

Diverses applications requièrent des matériaux ayant une importante résistance mécanique et une bonne tenue à l'oxydation à des températures supérieures à 1050 °C. Or, cette température est souvent la température limite d'utilisation des superalliages les plus évolués tels que les superalliages monocristallins base nickel [8 (Schulz)]. Au niveau des céramiques, certaines ont des caractéristiques intéressantes car elles ont une faible conductivité thermique, un haut point de fusion, et une bonne résistance au vieillissement par frittage et aux environnements corrosifs et oxydants. Cependant, malgré des recherches intenses dans le domaine des céramiques structurales, leurs faibles caractéristiques mécaniques rendent impossible leur utilisation pour la réalisation de pièces massives, monolithiques.

Les avantages de ces deux types de matériaux très différents ont donc été combinés en déposant une couche de céramique sur un substrat en superalliage. La couche de céramique, appelée couramment barrière thermique (Thermal Barrier Coating), assure l'isolation thermique du substrat. Le système métal/barrière thermique peut donc être utilisé à des températures supérieures 1050 °C, tout en conservant de très bonnes caractéristiques mécaniques. La figure I-4 illustre l'augmentation des températures maximales d'utilisation des matériaux avec les années et les progrès liés à l'utilisation des barrières thermiques.

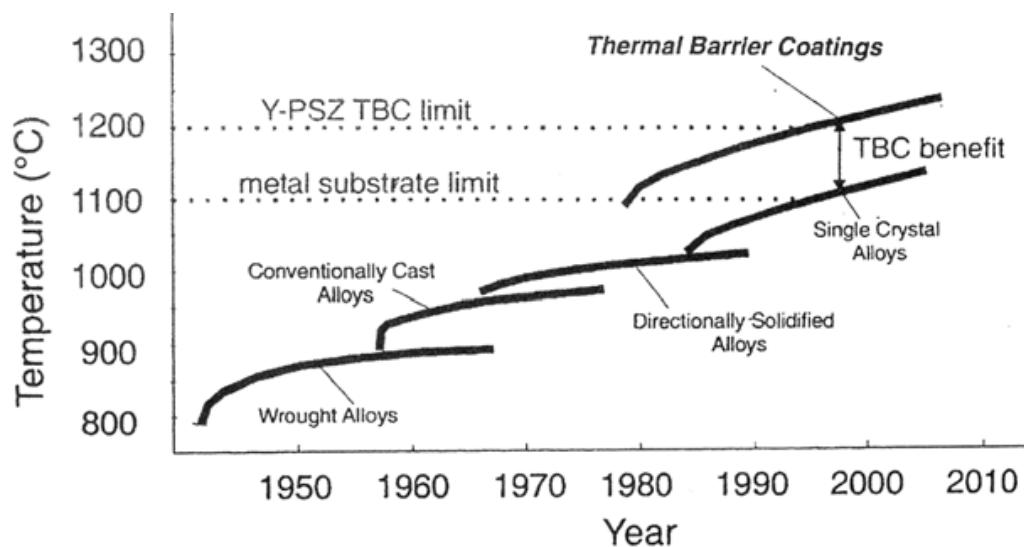


Figure I- 4: Evolution de la température d'utilisation des aubes de turbine avec l'amélioration des alliages et l'utilisation de barrières thermiques [8 (Schulz)]

La durée de vis des barrières thermiques est le point faible des systèmes métal/barrières thermiques et limite leur utilisation. Ainsi, depuis le début de leur utilisation au cours des années 60, la compréhension des mécanismes d'endommagement et l'augmentation de la durée de vie des barrières thermiques constituent l'enjeu principal des recherches.



### 2.2.2 Applications

Les barrières thermiques sont essentiellement utilisées dans les parties chaudes des turbines à gaz aéronautiques et terrestres, et plus particulièrement au niveau de la turbine haute pression et de la chambre de combustion. Les composants couramment revêtus sont les aubes de turbines (figure I-5), les vannes, et les parois de la chambre de combustion.



*Figure I- 5: Aube de turbine revêtue d'une TBC*

En effet, la température des gaz de combustion est comprise entre 960 et 1100 °C lorsque le moteur fonctionne en régime stabilisé. Cette température peut atteindre temporairement 1300 °C lors des phases de sollicitation sous fortes charges (décollage, ressource...) pour les avions civils et plus de 1600 °C pour les avions militaires (lors des phases de combat par exemple) soit près de 250 °C au-dessus du point de fusion des superalliages base nickel [8 (Schulz), 9 (Marijnissen), 10 (Williams)]. Sachant que la température maximale des alliages base nickel utilisés dans les turbines est comprise entre 850 et 1100 °C, il est indispensable de les protéger de l'intense chaleur par des revêtements.

Une préoccupation constante des motoristes est l'amélioration des performances des turbines à gaz, ce qui passe par une diminution de la consommation de fuel ainsi que de la pollution environnementale (tels que les rejets de CO<sub>2</sub> et de NO<sub>x</sub>). Une possibilité pour améliorer le rendement de ces systèmes est d'augmenter encore la température des gaz dans la turbine ce qui implique de pouvoir produire des revêtements présentant des durées de vie acceptable et capable d'isoler thermiquement les substrats.

L'isolation thermique des TBC peut être mise à profit de différentes manières [9 (Marijnissen)] (figure I-6):

- il est possible de prolonger la durée de vie des composants en faisant fonctionner le substrat métallique à une température plus basse pour un flux d'air de refroidissement donné. De plus, ce gain sur la durée de vie est d'autant plus important que les pics de température locaux ou transitoires sont écrêtés,
- il est possible, tout en gardant une température de substrat intermédiaire acceptable, de diminuer les flux de refroidissement, ce qui se traduit par une simplification drastique des circuits dédiés à cette fonction et/ou une baisse de la consommation spécifique de carburant,
- il est possible d'accroître les performances et le rendement du moteur en augmentant la température des gaz de combustion tout en conservant le flux d'air de refroidissement initial.

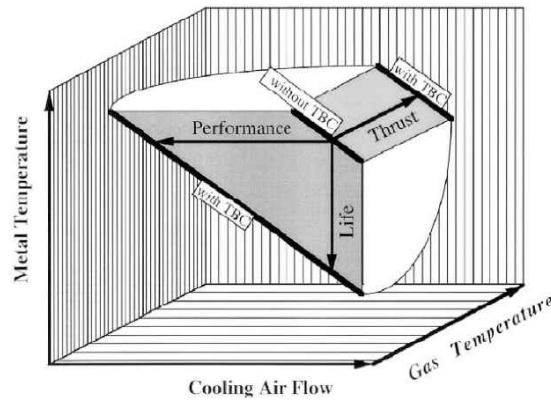


Figure I- 6: Bénéfices potentiels pour les turbines à gaz avec l'utilisation des TBC [ 8 (Schulz)]

Les barrières thermiques sont également utilisées dans les turbines à gaz terrestres, servant à la production d'électricité. On les trouve également dans les moteurs diesels servant à la production d'énergie et les moteurs maritimes ou industriels [11 (Kvernes)] . Les barrières sont alors utilisées pour protéger les pistons et les soupapes.

## 2.2.3 Constitution

Le système métal/barrière thermique est un ensemble complexe, constitué de quatre composants distincts (figure I-7) ayant chacun un rôle spécifique : le substrat en superalliage, la sous-couche (ou Bond Coat), une couche d'oxyde, produit de réaction dont la croissance est thermiquement activée (Thermally Grown Oxide) et finalement la barrière thermique elle-même (ou Top Coat).

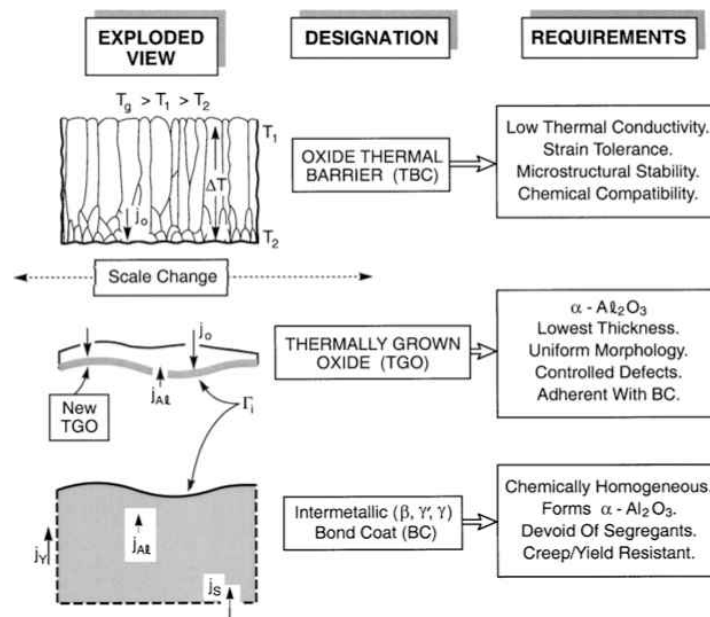


Figure I- 7: Les éléments constituant une TBC [12 Evans]

Le substrat métallique supporte les efforts mécaniques. Dans les turbines aéronautiques, ce sont souvent des superalliages base nickel pouvant travailler, sous très forte charge, entre 850 et 1100 °C soit environ à 85% de leur température de fusion.

La sous-couche est l'élément critique du système métal/TBC, sa composition et sa microstructure agissent fortement sur la durabilité de la barrière thermique. Son rôle principal est de servir de réservoir d'aluminium afin de générer, à haute température, une couche d'alumine. Cette couche d'alumine dense joue le rôle de barrière vis-à-vis de l'oxygène et protège ainsi le substrat de l'oxydation, la barrière thermique en céramique étant très poreuse et donc perméable à l'oxygène. La sous-couche sert aussi de couche d'accroche et d'accommodation favorisant la bonne tenue du revêtement céramique.

Il existe différents types de sous-couche, la première est de type MCrAlY (avec M= Ni et/ou Co). Le chrome permet d'augmenter l'activité de l'aluminium qui diffuse ainsi plus facilement [7 (Fritscher)]. La présence de chrome permet de diminuer la quantité d'aluminium nécessaire à la formation et au maintien de la couche d'alumine. L'yttrium, quant à lui, ajouté en faible concentration (0,3 à 0,5 % en masse), permet d'améliorer l'adhérence de la couche d'alumine en se comportant comme site accepteur des atomes soufre, diffusant depuis le superalliage [13 (Stecura)].

Le second type de sous-couche est l'aluminure de nickel modifié platine (Ni,Pt)Al. Ce type de dépôt a pour particularité de créer un revêtement bi-couche. La première couche (sous-couche interne ou zone d'interdiffusion) est créée à l'intérieur du substrat et est constituée, à l'état brut, d'aiguilles de phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et de précipités de phases topologiquement compactes (TCP) riches en éléments d'alliage du substrat, noyés dans une matrice de phase  $\beta$ -(Ni,Pt)Al. La deuxième couche (couche externe) est constituée uniquement de phase  $\beta$ -(Ni,Pt)Al à l'état brut de dépôt [12 (Evans)].

La couche d'oxyde (TGO) est produite par la sous-couche à haute température lors d'un traitement thermique pendant la phase d'élaboration de la barrière ou lors de la mise en service des pièces. Cette couche a une cinétique de croissance très lente.

La partie thermiquement isolante de la barrière, le top coat, est en zircone (ZrO<sub>2</sub>). Ce matériau, dont la conductivité thermique est faible (inférieure à 2 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>1</sup>) (figure I-8), est stabilisée dans les phases cubiques/tétraogonales en y incorporant de l'yttrium à hauteur de 6 à 8% en masse. Des top coat avec des teneurs différentes en yttrium ainsi que l'addition de d'autres terres rares telles le gadolinium ou le lanthane sont cependant étudiées dans le but principal d'abaisser et/ou de stabiliser la conductibilité thermique [14 (Levi)].

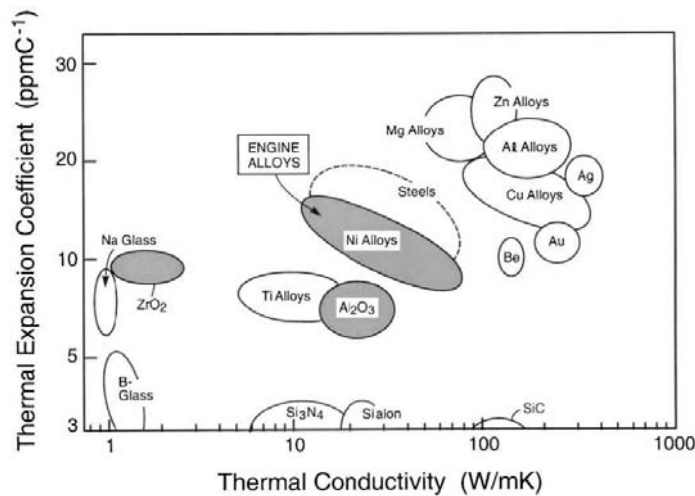


Figure I- 8: Comparaison de la conductivité thermique de différents matériaux [12 Evans]

La figure I-9 représente la coupe d'une barrière thermique ainsi que le profil d'évolution de la température en fonction de la position dans la barrière. La protection thermique du substrat, se fait premièrement grâce à un film de gaz « froid » situé à la surface des pièces (gaz provenant de l'intérieur de la pièce, acheminé jusqu'à l'extérieur par des petits canaux). La barrière en zircone permet un abaissement de la température d'environ 150/200 °C pour un revêtement de 200 µm d'épaisseur). A l'intérieur de la pièce circule du gaz de refroidissement qui absorbe des calories et instaure un gradient thermique au travers de la pièce.

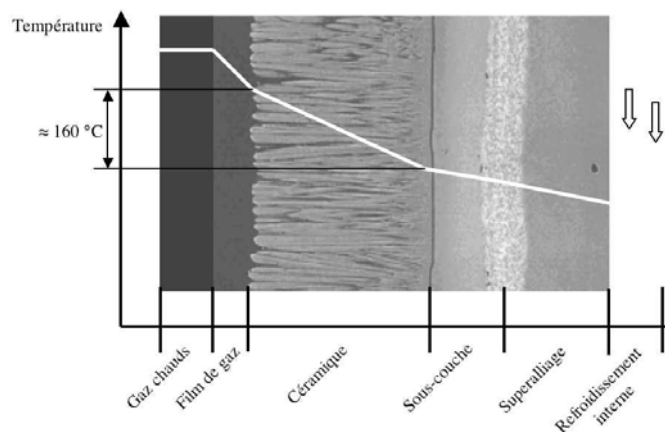


Figure I- 9: Le phénomène d'isolation thermique d'une TBC [15 (Leclercq)]

## 2.2.4 Elaboration

La fabrication d'une barrière thermique débute par la réalisation de la sous-couche métallique. La procédure de dépôt dépend du type du bond coat :

- pour la sous-couche MCrAlY, le procédé LPPS, Low Pressure Plasma Spraying (projection thermique à la flamme plasma sous basse pression) est utilisé. Le dépôt résultant est généralement dense et contient peu d'impuretés sous forme d'oxydes.
- pour le revêtement d'aluminure de nickel modifié par diffusion de platine, une couche de platine est déposée par déposition électrochimique (electroplating) à la surface du superalliage qui constitue le substrat. Par la suite l'aluminure de nickel est déposé par déposition chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition (CVD)) à la surface de la couche de platine.

La surface de la sous-couche est ensuite préparée afin de recevoir la céramique. Les opérations consistent à :

- obtenir la rugosité désirée,
- éliminer des contaminants (étape très importante influençant la durée de vie de la barrière).

Enfin, la céramique est déposée par un des deux procédés suivants :

- la projection à la torche plasma (Air Plasma Spraying (APS)), facile à mettre en œuvre, utilisée depuis les années 1960 pour recouvrir des pièces de grandes dimensions (plus particulièrement les parties fixes des moteurs, c'est-à-dire les parois de la chambre de combustion et les aubes du distributeur),
- l'évaporation sous faisceau d'électrons (Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD)), plus particulièrement destinée au revêtement des aubes mobiles. Cette technologie a émergé dans les années 1980. Son coût de mise en œuvre est toutefois bien supérieur à celui du procédé par APS.

La technique de projection plasma consiste à introduire au, sein d'un jet de plasma, le matériau sous forme pulvérulente (particules de quelques dizaines de micromètres de diamètre) (figure I-10) [16 (DeMasi), 17 (Choi)]. Les particules sont alors fondues par la source d'énergie et simultanément accélérées en direction de la pièce à revêtir. Les gouttes s'écrasent sur le substrat et se solidifient très rapidement après l'impact par conduction de leur chaleur. Elles subissent un traitement équivalent à une trempe à des vitesses de l'ordre de  $10^6 \text{ K.s}^{-1}$ , d'où une relaxation des contraintes générées généralement par fissuration de la lamelle (fissures intra-lamellaires). L'empilement de ces lamelles conduit progressivement à la formation du dépôt. L'emprisonnement de poches de gaz lors de l'écrasement des gouttelettes mène à la formation de fissures inter-lamellaires. De même, l'empilement imparfait des lamelles conduit à la formation de micro cavités au sein du dépôt, appelées pores qui participent à la faible conductivité thermique du revêtement obtenu.

La projection peut être conduite à la pression atmosphérique (sous air ou sous atmosphère neutre), ou sous pression réduite (atmosphère neutre). Dans tous les cas, la vitesse de croissance du revêtement est rapide ( $100 \text{ }\mu\text{m.min}^{-1}$ ). Une sous-couche de type MCrAlY est généralement utilisée pour ce type dépôt.

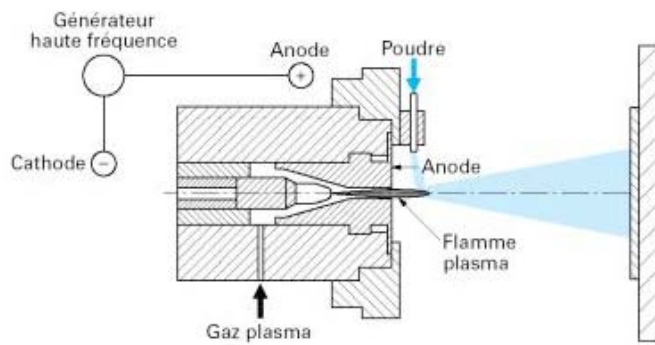


Figure I- 10: Le principe de la projection plasma [18 (Antou)]

L'EB-PVD est une technique d'évaporation sous vide secondaire (de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  Pa environ) : le matériau à déposer est préalablement fondu puis transformé de l'état de liquide à l'état de vapeur ; il se condense ensuite sur le substrat (figure I-11) [19 (Rigney)]. C'est un faisceau d'électrons, focalisé en direction du matériau cible, qui assure son évaporation. L'avantage de ce mode de chauffage est de pouvoir évaporer des matériaux à haut point de fusion, mais les vitesses de dépôt, de l'ordre de  $100 \mu\text{m.h}^{-1}$ , sont nettement plus faibles que celles atteintes en projection thermique. Une sous-couche de type (Ni,Pt)Al est généralement utilisée pour ce type de dépôt.

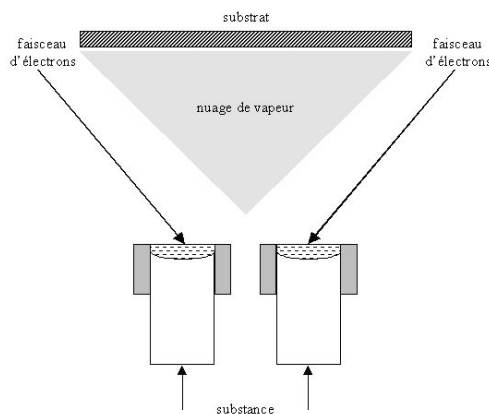


Figure I- 11: : Principe du dépôt EB-PVD [20 (Movchan)]

Lorsque l'élaboration de la barrière est terminée, un traitement thermique est effectué afin de relaxer les contraintes provenant de la fabrication, homogénéiser les différents dépôts.

## 2.2.5 Caractéristiques morphologiques des dépôts

Les deux procédés d'élaboration de la couche céramique permettent d'obtenir des dépôts poreux, mais avec des morphologies très différentes.

Les revêtements réalisés par projection thermique présentent une structure lamellaire (figure I-12). La porosité est essentiellement orientée selon des surfaces parallèles à l'interface sous-couche/céramique. Une croissance colonnaire des grains de zircone dans les

gouttes projetées est obtenue du fait du refroidissement différentiel entre la face externe et la face interne. La morphologie lamellaire de ces revêtements les rend plutôt fragiles du fait de la très faible complaisance latérale. En revanche, l'isolation thermique est bonne, de l'ordre de 0,8 à 1 W/m K.

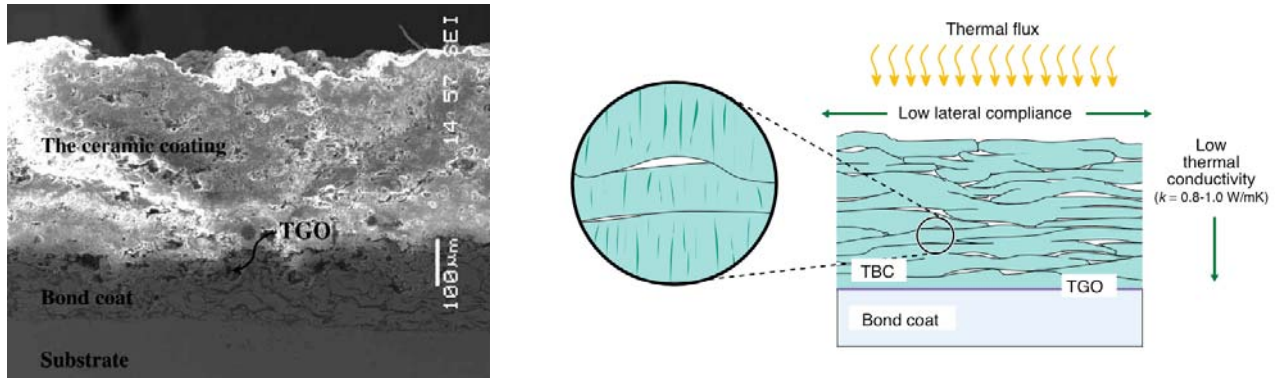


Figure I- 12: : Morphologie d'un dépôt réalisé par projection plasma [21 (Hass)]

Les dépôts élaborés par évaporation sous faisceau d'électrons ont une structure colonnaire très marquée, et les espaces entre les colonnes constituent une porosité disposée en grande partie selon un axe perpendiculaire à la surface du substrat (figure I-13). Il est observé généralement au voisinage de l'interface avec le substrat métallique une zone dense à grains fins équiaxes, correspondant aux premiers stades de la croissance du dépôt. C'est sur cette fine couche que se développe la structure colonnaire.

La structure colonnaire de ces revêtements leur confère une grande complaisance latérale. Chacune des colonnes est « mobile » par rapport aux autres ce qui rend le top coat très résistant. En contrepartie, l'isolation thermique est moins bonne que pour les céramiques déposées par projection plasma, avec une conductivité de l'ordre de 1,5 à 2 W/m K ( $\lambda$  phonique).

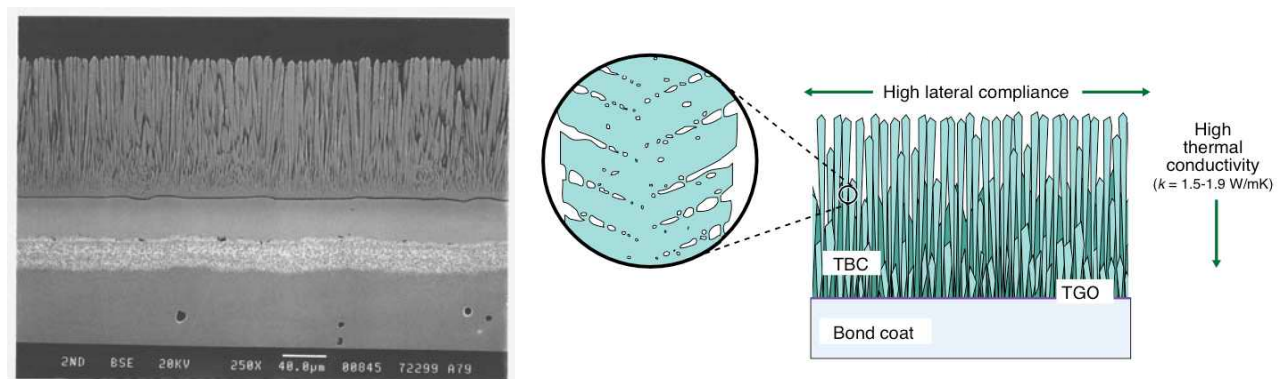


Figure I- 13: Morphologie d'un dépôt réalisé par EB-PVD [21 (Hass), 22 (Christensen)]

## 3 Ecaillage

La rupture d'une couche d'oxyde ou d'un revêtement est un événement qui peut avoir de graves conséquences pour une pièce en service. Cela peut mener à sa destruction irrémédiable et entraîner une baisse des performances ou l'arrêt du système sur lequel elle est montée. Il est donc important de comprendre les processus qui sont à l'origine de l'endommagement des revêtements et de cerner les paramètres qui les gouvernent.

### 3.1 Etat de contrainte/Mécanismes d'écaillage [23 Strawbridge, 24 Evans]

#### 3.1.1 Origine des contraintes

Les contraintes rencontrées dans un revêtement peuvent être classées en deux catégories : celles ayant pour origine le phénomène de croissance ou le procédé de déposition et celles d'origine thermomécanique consécutives à l'utilisation à haute température et au cyclage thermique. D'autres sources de contraintes, beaucoup moins connues, correspondent à l'absorption de vapeur au niveau des pores du revêtement, aux effets de dissolution substrat/revêtement ou encore aux changements de composition.

Les contraintes de croissance sont le résultat de variation de volume du revêtement dont l'expansion est très réduite à cause de la relation avec le substrat. Dans des conditions de déformation élastiques, on peut écrire:

$$\varepsilon_{gr} = \frac{\sigma_R}{E_R}(1 - \nu_R) - \frac{\sigma_S}{E_S}(1 - \nu_S) \quad \text{Equation I- 3}$$

où

- $\varepsilon_{gr}$  est la déformation causée par la croissance de l'oxyde,
- $\sigma_R$  correspond aux contraintes induites par le revêtement,
- $\sigma_S$  correspond aux contraintes induites par le substrat,
- $E_R$  est le module d'Young du revêtement,
- $E_S$  est le module d'Young du substrat,
- $\nu_R$  est le coefficient de Poisson du revêtement,
- $\nu_S$  est le coefficient de Poisson du substrat.

Pour les revêtements dont l'épaisseur est faible par rapport à celle du substrat, la contrainte de croissance peut s'écrire :

$$\sigma_R \approx \frac{E_R}{1 - \nu_R} \varepsilon_{gr} \quad \text{Equation I- 4}$$

Une contrainte thermomécanique importante est générée lors des changements de température, dont l'origine est la différence des coefficients de dilatation thermique entre le



revêtement et le substrat, notées  $\alpha_R$  et  $\alpha_S$ . Les déformations vues par chaque élément s'expriment alors par :

$$\epsilon_R^{therm} = \alpha_R \Delta T \quad \text{Equation I- 5} \quad \text{et} \quad \epsilon_S^{therm} = \alpha_S \Delta T \quad \text{Equation I- 6}$$

Si  $\alpha_S$  est plus important que  $\alpha_R$ , alors le revêtement sera soumis à des contraintes de tension provenant du substrat pendant la phase de chauffe du système. Inversement, lors du refroidissement le revêtement sera compressé par le substrat.

En considérant la continuité des contraintes biaxiales dans le revêtement et le substrat et en négligeant les contraintes internes initiales, les contraintes moyennes pendant le refroidissement s'expriment par [25 (Tien)]:

$$\sigma_c = - \frac{E_c \cdot (\Delta T) \cdot (\alpha_s - \alpha_c)}{1 - \nu_c} \quad \text{Equation I- 7}$$

et

$$\sigma_s = + \frac{E_s^2 \cdot \xi \cdot (\Delta T) \cdot (\alpha_s - \alpha_c)}{(1 - \nu_s) \cdot h \cdot E_c} \quad \text{Equation I- 8}$$

où  $\xi$  et  $h$  sont les épaisseurs respectives du revêtement et du substrat

La distribution des contraintes dans le revêtement peut être déterminée par des techniques numériques. Cependant il a été montré que la distribution des contraintes dans une couche relativement fine est constante dans l'épaisseur et correspond à la valeur moyenne donnée dans l'équation I-7.

### 3.1.2 Mode d'écaillage

Deux modes principaux de rupture pour un revêtement soumis à un état bi-compressif sont répertoriés dans la littérature [24 (Evans)]. Pour qu'une écaille soit créée, la couche doit s'endommager par fissuration et perdre son adhérence à l'interface métal/revêtement. La figure I-14 schématise les deux modes d'écaillage possibles pour un revêtement contraint biaxialement en compression suite à une diminution de la température.

Lorsque l'adhérence entre le métal et l'oxyde est élevée (forte énergie d'adhérence), l'initiation de l'endommagement se traduit par l'apparition de fissures de cisaillement. Ces fissures se développent au sein de la couche, se propagent et coalescent pour enfin créer une écaille. La liaison entre l'écaille et le substrat finit par rompre provoquant l'éjection de l'écaille. On parle alors de « wedging ».

Cependant, si l'adhérence de la couche est faible, ce qui peut être due à la présence de vides ou la ségrégation d'éléments comme le soufre, une décohésion va se produire entre l'oxyde

et son substrat. Une cloque va ainsi se former et s'agrandir (si la décohésion se poursuit) et mener finalement à l'écaillage par flambement. C'est le phénomène de buckling (cloquage).

### Couche d'oxyde en compression

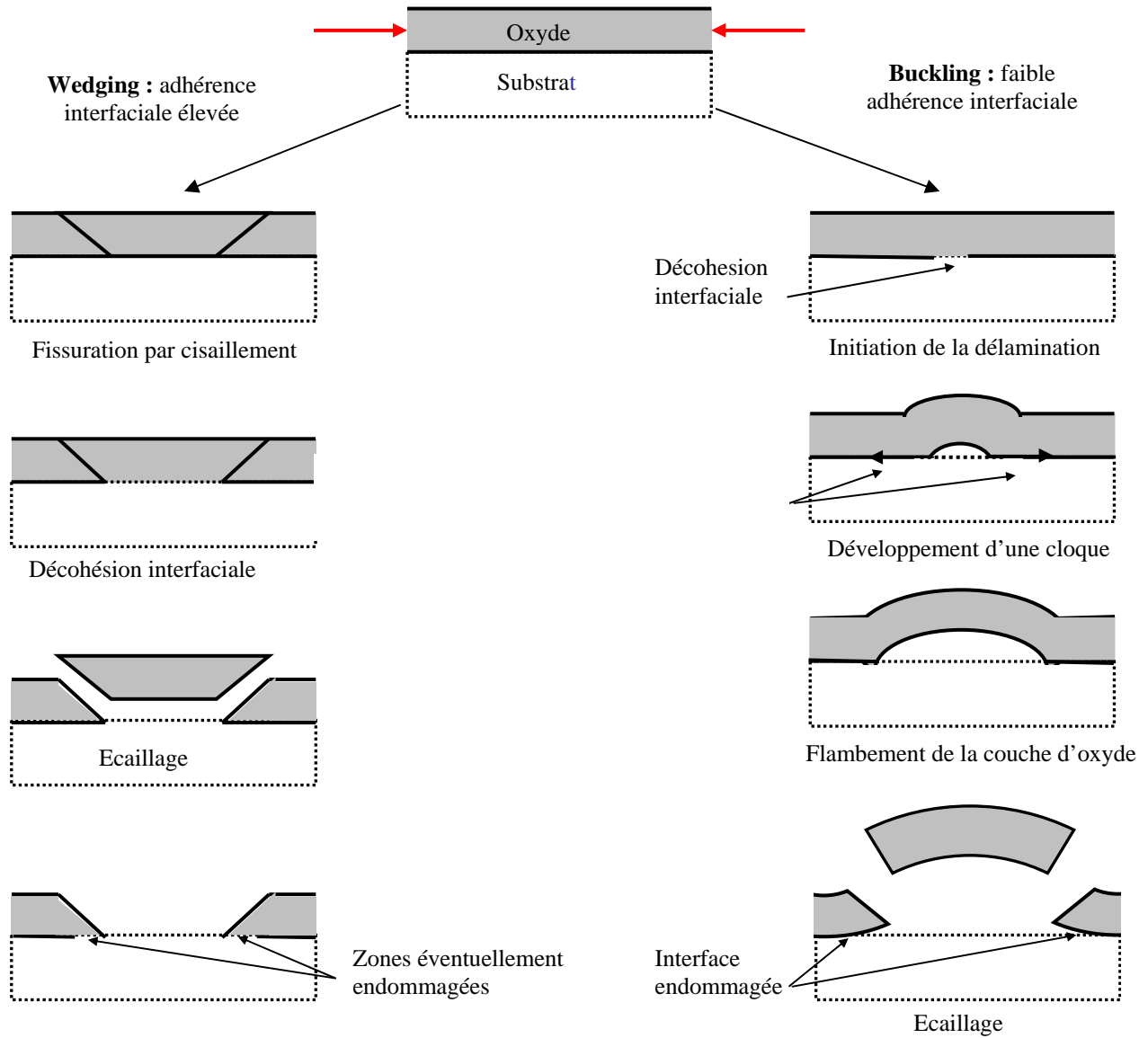


Figure I- 14: Les deux modes d'écaillage [23 (Stawbridge)]

### 3.1.3 Energie de déformation critique [23 Stawbridge, 24 Evans]

Afin que l'écaillage du revêtement puisse se produire par fissuration ou par décohésion, l'énergie de déformation emmagasinée dans le revêtement doit être au moins égale à l'énergie nécessaire à la création d'une nouvelle surface à l'interface métal/revêtement. L'énergie maximale disponible au moment de l'écaillage est :

$$f \cdot \lambda^2 \cdot \xi \cdot W^* \quad \text{Equation I- 9}$$

où :

- $W^*$  est l'énergie de déformation élastique par unité de volume du revêtement,
- $\xi$  est l'espacement entre les fissures de cisaillement,
- $\lambda^2$  est l'aire de la particule écaillée,
- $f$  est la fraction de l'énergie utilisée lors du processus de rupture (en général  $f=1$ ).

Ainsi, dans le cas où l'écaillage intervient par fissuration, la condition de fissuration est :

$$f \cdot \lambda^2 \cdot \xi \cdot W_f^* = 2 \cdot \varphi \cdot 4 \cdot \lambda \cdot \xi \cdot \gamma_r \quad \text{Equation I- 10}$$

où :

- $\gamma_r$  est l'énergie nécessaire pour produire une unité de surface de revêtement fissuré (énergie de surface du revêtement),
- $\varphi$  est un facteur géométrique proche de 0,5.

soit

$$W_f^* = \frac{8 \cdot \varphi \cdot \gamma_r}{f \cdot \lambda} \approx \frac{4 \cdot \gamma_r}{f \cdot \lambda} \quad \text{Equation I- 11}$$

Le facteur 2 dans l'équation I-10 est dû au fait qu'une fissure crée deux surfaces. Lorsqu'il y a décohésion à l'interface substrat/revêtement cette condition devient :

$$f \cdot \lambda^2 \cdot \xi \cdot W_d^* = \lambda^2 \cdot \gamma_F \quad \text{Equation I- 12}$$

soit

$$W_d^* = \frac{\gamma_F}{f \cdot \xi} \quad \text{Equation I- 13}$$

où :

- $\gamma_F$  est l'énergie par unité de surface nécessaire à la création d'une nouvelle surface à l'interface substrat/revêtement.

Cette énergie peut s'écrire sous la forme :

$$\gamma_F = \gamma_R + \gamma_S - \gamma_{SR} \quad \text{Equation I- 14}$$

où :

- $\gamma_R$  est l'énergie de surface du revêtement,
- $\gamma_S$  est l'énergie de surface du substrat,
- $\gamma_{SR}$  est l'énergie de l'interface métal / revêtement.

### 3.1.4 Wedging (fissuration)

Dans le cas du « wedging », l'interface substrat /revêtement est plus résistante que le revêtement lui-même et des ruptures dues au cisaillement en compression vont d'abord apparaître dans le revêtement suivies de décohésion à l'interface substrat revêtement. Jusqu'à ce stade, le revêtement reste plan et est soumis à un état de contrainte biaxial, donné par l'équation I-15. La contrainte de croissance est en général négligée devant la contrainte générée lors du refroidissement. L'énergie de déformation volumique  $W^*$  pour un revêtement isotrope soumis à un état de contrainte biaxial s'écrit alors :

$$W^* = \frac{1}{2}(\sigma_1 \varepsilon_1 + \sigma_2 \varepsilon_2) = \frac{\sigma_R^2}{E_R}(1 - \nu) = \frac{E_o \cdot (\Delta T \Delta \alpha)}{1 - \nu} \quad \text{Equation I- 15}$$

où :

- $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{\sigma_R}{E_R}(1 - \nu)$  sont les déformations principales provenant de la contraction,
- $\Delta \alpha$  est la différence des coefficients de dilatation thermique du substrat et du revêtement.

La condition entraînant l'écaillage par fissuration est obtenu en égalant les expressions I-13 et I-15 :

$$\Delta T_{cw} = \left( \frac{\gamma_F}{\xi \cdot E_{ox} \cdot (\Delta \alpha)^2 \cdot (1 - \nu_{ox})} \right)^{1/2} \quad \text{Equation I- 16}$$

où :

- $\Delta T_{cw}$  est l'amplitude de température requise pour provoquer la décohésion du revêtement.

### 3.1.5 Buckling (cloquage)

Ce mécanisme repose sur une décohésion au niveau de l'interface substrat/revêtement. Le critère d'initiation de l'écaillage par flambement repose sur le calcul de l'énergie de

déformation totale d'une particule de revêtement plane. La déformation de la particule de revêtement est donnée par :

$$w = w_R \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad \text{Equation I- 17}$$

où :

- $\xi$  est l'épaisseur du revêtement,
- $R$  est le rayon de la particule,

et le déplacement radial  $u$  est représenté par :

$$u = r(R - r).(C_1 + C_2.r) \quad \text{Equation I- 18}$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes.

La détermination de l'énergie totale implique de calculer les constantes  $C_1$  et  $C_2$  qui minimisent l'énergie potentielle et conduit à l'expression suivante :

$$V = \Pi.D \left[ 2,57856 \cdot \frac{W_0^4}{R^2 \cdot \xi^2} + \frac{32}{3} \cdot \frac{W_0^2}{R^2} + 15,6 \left( \Delta\alpha \Delta T \cdot \frac{R}{h} \right)^2 - 10,4 \Delta\alpha \Delta T \cdot \frac{W_0^2}{h^2} \right] \quad \text{Equation I- 19}$$

$$\text{avec } D = \frac{E \cdot \xi^3}{12 \cdot (1 - \nu^2)}$$

La déflexion maximale du revêtement en flambement est obtenue pour  $\frac{\partial V}{\partial W_0} = 0$ , soit :

$$\frac{W_0}{R} = \left( 2,00167 \Delta\alpha \Delta T - 2,0684 \cdot \frac{h^2}{R^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equation I- 20}$$

la différence de température nécessaire pour provoquer le flambement stable est obtenue pour  $W_0 = 0$  et s'exprime par :

$$\Delta T_{\text{buckling}} = \frac{4}{3 \cdot (1 + \nu_R) \Delta\alpha} \cdot \frac{\xi^2}{R^2} \quad \text{Equation I- 21}$$

La stabilité du revêtement cloqué dépend de la diminution de l'énergie de déformation élastique du revêtement lorsque le rayon de la zone cloquée augmente et également du travail de séparation du revêtement et de l'interface par unité de surface. Pour déterminer la différence de température  $\Delta T$  pour laquelle la réduction de l'énergie de déformation est égale à l'énergie de rupture au niveau de l'interface, la condition suivante doit être satisfaite :

$$\frac{\partial}{\partial R}(V - V_0) = 2.\Pi.R.\gamma_F \quad \text{Equation I- 22}$$

où  $V_0$  représente l'énergie de déformation pour une couche d'oxyde non déformée, à savoir :

$$V_0 = 12.\Pi.(1 + \nu).D.(\Delta\alpha.\Delta T)^2.\frac{R^2}{\xi^2} \quad \text{Equation I- 23}$$

Enfin, le critère d'instabilité du revêtement par flambement qui conduit à l'écaillage est donné par l'expression de la variation de température critique :

$$\Delta T_{cb} = \left( \frac{1,052.\xi^4}{R^4} + \frac{1,041.\gamma_F}{E_{ox}.\xi} \right)^{1/2} \frac{1}{\Delta\alpha} \quad \text{Equation I- 24}$$

## 3.2 Particularité de rupture des TBC

### 3.2.1 Endommagement des différentes couches

En service, dans l'environnement agressif des moteurs, l'association des quatre matériaux aux caractéristiques très différentes (substrat, sous couche, couche d'oxyde, et dépôt céramique) multiplie les problèmes ce qui a pour effet de limiter la durée de vie des barrières [26 (Goswami)].

Les causes responsables de la rupture des revêtements ont des origines diverses et nombreuses [27 (Thery)], ce qui explique la pluralité des modes de dégradation rencontrés.

Dans les paragraphes suivants, les modes de dégradation intervenant dans le matériau multicouche sont décrits, tout d'abord au niveau de chaque constituant puis au niveau des zones d'interface entre couches.

#### 3.2.1.1 Sous couche (bond coat)

Les sous-couches de type MCrAlY voient leurs caractéristiques mécaniques se dégrader progressivement à partir de 600°C. Ce phénomène est fonction de la composition chimique et de la microstructure [28 (Stöver)]. Si des charges mécaniques, telles que des contraintes résiduelles à l'intérieur du système barrière thermique, se créent au dessus de cette température, de larges glissements se produisent au sein de la couche.

Pour les sous-couches de type (Ni,Pt)Al, la diffusion de l'aluminium consommé pour la création de la couche d'alumine entraîne des modifications microstructurales dans la sous-couche interne (celle qui a diffusée dans le substrat) et la sous-couche externe (à la surface du

substrat) [29 (Caliez)]. Les travaux réalisés par Guerre et al. [30 (Guerre)] et Larnicol et al. [31 (Larnicol)] mettent en avant une transformation de la phase  $\beta$  en phase  $\gamma'$  et une coalescence des phase TCP au cours de traitement à 1100 °C pendant plus de 1000 heures.

### **3.2.1.2 Couche d'oxyde (TGO)**

Les porosités ouvertes et la morphologie des fissures du dépôt de zircone ainsi que sa grande conductivité ionique d'oxygène sont responsables de l'oxydation de la sous-couche métallique. Dépendant de la composition chimique de cette dernière et des cinétiques de diffusion, les couches d'oxydes formées contiennent principalement de l'alumine, ainsi que des oxydes de chrome et/ou de nickel. Dans ces couches, des contraintes de compression se développent durant la croissance de l'oxyde [32 (Vosberg)]. Durant le refroidissement, ces contraintes de croissance sont superposées à des contraintes générées par les différences des coefficients de dilatation thermique [23 (Stawbridge), 24 (Evans), (31 Larnicol)]. Ces deux types de contraintes cumulées peuvent entraîner alors l'écaillage de la couche d'oxyde. Par ailleurs, il a été montré qu'au-delà d'une certaine épaisseur, variable suivant le type de sous couche et/ou de céramique, la couche d'oxyde devient plus fragile et est plus enclin à s'endommager.

### **3.2.1.3 Céramique (top coat)**

Le revêtement en céramique s'endommage lors de la densification par frittage de la zircone à haute température qui se traduit par une modification de la morphologie des pores, des fissures du dépôt et d'une augmentation de la constante élastique [18 (Antou), 33 (Funke)]. La croissance des fissures et la fatigue thermomécanique sont alors causées par des variations de température.

Une longue exposition aux températures élevées peut conduire à des transformations de phases notables, comme l'évolution de la zircone tétragonale métastable vers la zircone tétragonale et cubique [18 (Antou)]. La phase tétragonale stable peut aussi évoluer en phase monoclinique lors du refroidissement. Ces transformations induisent des contraintes puisque les densités des phases sont significativement différentes.

## **3.2.2 Endommagement des couches aux interfaces**

### **3.2.2.1 Substrat / Sous-couche**

Les différences d'activités chimiques des éléments constituant la sous-couche et le substrat conduisent à l'activation de mécanismes de diffusion. En général, le nickel provenant du substrat diffuse dans la sous-couche, et le chrome et l'aluminium de la sous-couche diffusent dans le substrat. La composition chimique du substrat détermine le coefficient de diffusion et donc le taux de diffusion de chaque élément. Les différents taux de diffusion provenant de chaque côté de l'interface substrat/sous couche causent la création des pores dits de Kirkendall [28 (Stöver)]. Si ces pores sont nombreux, ils détruisent alors la continuité de l'interface avec le substrat.

### 3.2.2.2 Sous-couche / TGO

A haute température, la formation de l'alumine  $\alpha$  composant l'oxyde (TGO) est accompagnée de la formation d'oxydes alternatifs à l'interface sous couche / TGO (ou TGO/céramique). Ces oxydes sont généralement des spinelles de formule  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ou des oxydes de type  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dont la fragilité intrinsèque et la très faible énergie d'adhésion conduisent rapidement à la délamination de la barrière thermique. Ces spinelles se forment consécutivement à l'appauvrissement de la sous-couche d'accrochage en aluminium après une exposition prolongée du système à haute température. De petites concentrations d'éléments réactifs (Y, Hf, Ce,...) ou de sulfures se forment au cours des phases d'oxydation ce qui influence l'adhésion de l'oxyde sur la sous-couche [34 (Czech)].

Le vieillissement d'une barrière thermique se traduit en partie par une ondulation (rumpling) de l'ensemble sous-couche /TGO dont les causes font l'objet de recherches). Cette ondulation initie la formation de fissures qui se propagent et coalescent jusqu'à la délamination puis l'écaillage de la barrière. Très souvent, les fissures créées sont parallèles à la couche d'oxyde (figure I-15), mais dans certains cas, la fissure initiale est verticale (figure I-16).

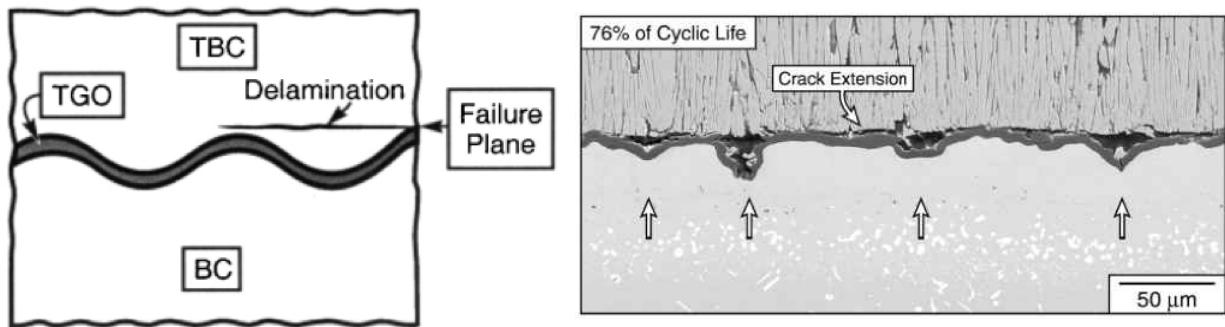


Figure I- 15: Fissuration horizontale [12 Evans]

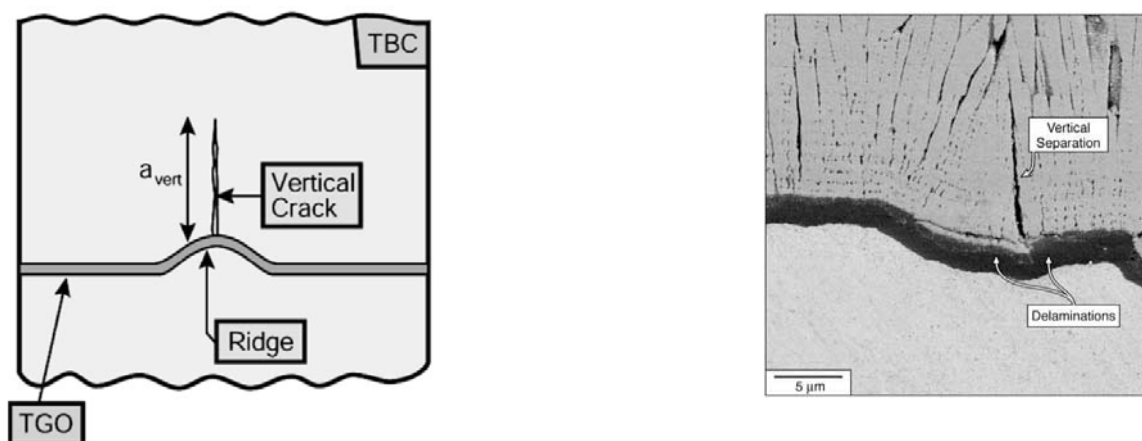


Figure I- 16 : Fissuration verticale [12 (Evans)]



### 3.2.2.3 TGO / Céramique

Lors de l'élaboration, pour une bonne adhérence du dépôt de zircone, la surface de la sous-couche doit être rugueuse. Cependant, cette géométrie crée des pics de contraintes de traction perpendiculaires à la surface lors de la croissance de la couche d'oxyde, et donc diminue l'adhérence. Ce phénomène est particulièrement marqué sur les dépôts réalisés par projection thermique, le procédé EB-PVD nécessitant le sablage de la surface à revêtir [28 (Stöver)].

### 3.2.2.4 Céramique / Environnement du moteur

Les particules extérieures au moteur (sable, poussières,...) ou appartenant au moteur (poussières ou débris métalliques provenant des compresseurs en amont de la turbine) ainsi que la friction avec les gaz chauds érodent la céramique. Son épaisseur, et donc ses performances diminuent petit à petit. La sous-couche est plus chaude et s'oxyde plus rapidement.

Une collision avec des particules plus grosses (quelques mm) peut compacter localement la céramique et donc diminuer fortement ses performances. Ce type de collision peut aussi être la source de fissures aux effets très endommageant (Foreign Object Damage) [35 (Wellman), 36 (Chen)].

A haute température, les CMAS (Calcium Magnésium AluminoSilicate) sous forme liquide, provenant du milieu extérieur ou du moteur lui même, se déposent à la surface et s'infiltrent dans les pores de la céramique [37 (Krämer), 38 (Mercer)]. Lors du refroidissement, les CMAS se solidifient rendant la céramique très compacte et cassante (figure I-17).

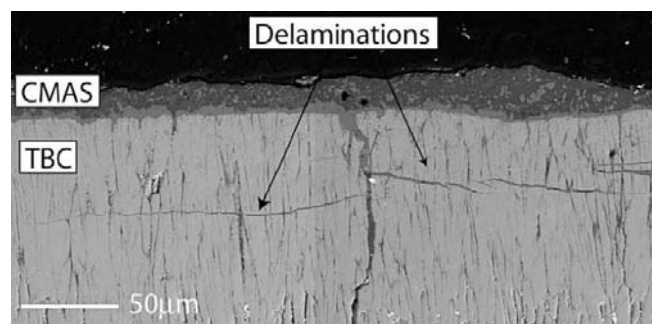


Figure I- 17: Présence de CMAS à la surface et à l'intérieur d'une TBC [38 (Mercer)]

### 3.2.2.5 Barrière thermique / Température

Lors de l'élaboration des barrières, le dépôt de revêtements, à haute température, aux caractéristiques différentes, induit des contraintes. En service, à haute température, la sous-couche flue légèrement, jouant ainsi son rôle de couche d'accommodation. Le système complet est alors pratiquement exempt de contraintes thermiques. Cependant, lors du

refroidissement, la déformation plastique est irréversible, et la sous-couche est alors contrainte à nouveau. Un nouvel état de contraintes se crée alors : des contraintes de compression apparaissent au sein de la céramique ( $\alpha \approx 10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et des contraintes de traction dans le substrat et la sous-couche ( $\alpha \approx 13-16.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Cet ensemble de contraintes conduit à l'écaillage de la zircone.

Lors du démarrage du moteur, l'instauration du gradient thermique est une phase critique, qui induit des contraintes sévères. De la même manière, lors de l'arrêt du moteur et du refroidissement du système, le substrat devient plus chaud que la barrière. Le gradient thermique s'inverse générant alors un nouvel état de contrainte, pouvant être fatal à la barrière.

#### Synthèse :

Le schéma établi par Wellman et Nicholls [39 (Wellman)] et présenté sur la figure I-18 permet de faire une synthèse des différentes modes d'endommagement d'une barrière thermique utilisées dans une turbine à gaz aéronautique :

- **Oxydation** de la sous-couche et formation/développement/endommagement de la couche d'oxyde,
- **Frittage** de la zircone dû au long maintien à haute température,
- Pollution et fragilisation de la zircone par infiltration des **CMAS**,
- **Erosion** de la zircone liée à la présence de particules solide provenant de l'environnement extérieur ou du moteur lui-même,
- Collision avec des objets de taille non négligeable et endommagement localisé de la zircone (**FOD**),
- **Endommagement par compaction** qui se traduit par une densification de la surface de la zircone sans que celle-ci ne présente de déformation ou de fissure.

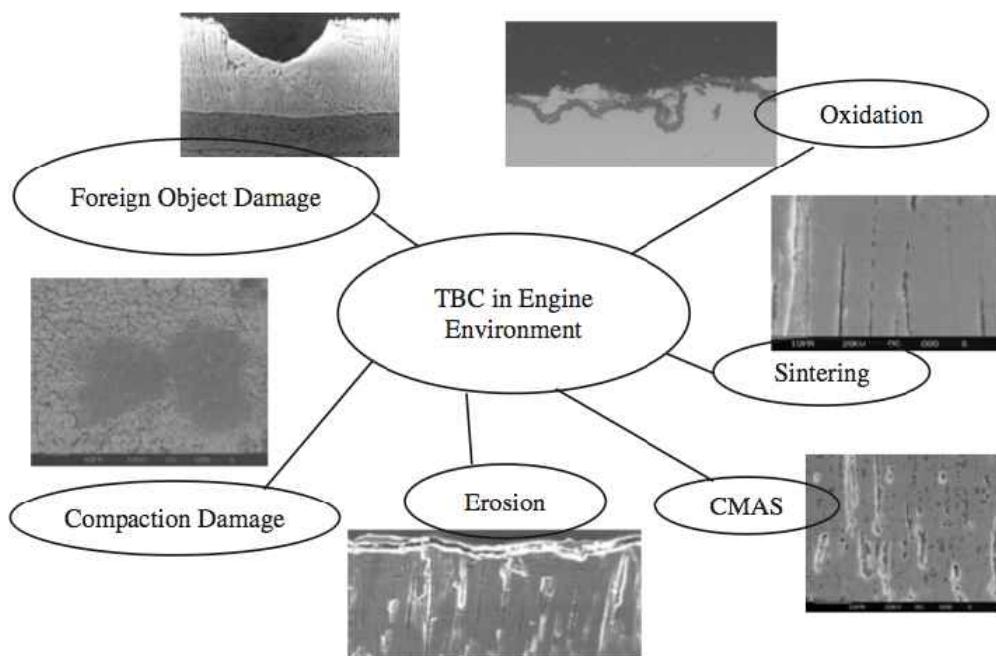


Figure I- 18: Synthèse des modes d'endommagement des TBC dans un environnement « moteur » [39 (Wellman)]

## 4 Caractérisation de l'endommagement

Devant l'intérêt qu'apportent les revêtements au niveau des performances du substrat sur lesquels ils sont déposés et les conséquences qui peuvent découler de leur endommagement en service, de nombreuses procédures de caractérisations ont été développées par les laboratoires, les centres de recherche et les industriels. Etant donnée la complexité et la multitude des contraintes auxquelles sont soumis ces revêtements, chaque méthodes permet généralement de caractériser les revêtements sur un ou deux points précis. Un bilan non-exhaustif de ces différentes méthodes est réalisé dans ce paragraphe.

### 4.1 Méthodes expérimentales

Les essais sur les alliages alumino-formeurs hautes performances et les barrières thermiques permettent de les caractériser en laboratoire en simulant au mieux les conditions réelles d'utilisation. L'aspect thermique étant le paramètre majeur influant sur la durée de vie de ces matériaux, les essais d'oxydation isotherme et cyclique sont principalement utilisés. Cependant, des essais thermomécaniques et mécaniques sont aussi réalisés afin de tester les matériaux sous les conditions de contraintes auxquelles ils sont également soumis en service.

#### 4.1.1 Les méthodes *ex-situ*

Cette catégorie de méthode consiste à réaliser les essais de caractérisation sur le ou les échantillons étudiés puis à quantifier les dégradations qu'ils ont subis par diverses méthodes d'analyse post-mortem qui seront décrites ultérieurement.

##### 4.1.1.1 Méthodes thermiques

###### *Oxydation isotherme*

Ce type d'essai est essentiellement utilisé sur les alliages ODS car il permet de recréer le type de contrainte thermique rencontrée en service (verrière, incinérateur,...) à savoir un maintien prolongé à haute température. L'environnement oxydant est souvent l'air ambiant du laboratoire, mais des environnements corrosifs plus sévères ou mieux contrôlés peuvent aussi être utilisés. La température est située entre 1000 et 1300 °C. Les durées d'oxydation peuvent varier de 10 à 5000 heures.

###### *Oxydation cyclique*

Les barrières thermiques, hormis quelques rares exceptions, sont testées en condition d'oxydation cyclique. Une partie des études sur les alliages ODS utilise également ce type d'essai. Ces essais consistent à chauffer les échantillons suivant une rampe de montée en température jusqu'à un palier défini, maintenir un certain temps le palier, puis refroidir les échantillons plus ou moins rapidement. Les durées des trois phases du cycle peuvent

fortement varier suivant les études. Par exemple, dans la littérature, on trouve des durées de paliers comprises entre 2 et 180 minutes. Cependant, les cycles d'essai des barrières thermiques ont souvent des paramètres très similaires. Un cycle de référence [40 (Sridharan), 41 (Mumm)] est utilisé par de nombreux laboratoires. Il consiste en un chauffage en 5 minutes jusqu'au palier. Un maintien de 60 minutes au palier dont la température est 1100, 1120 ou 1150 °C. Enfin, un refroidissement en 10 minutes jusqu'à la température ambiante. Ce type de cycle correspond grosso modo au cycle de température vu par les pièces en service sur les turbines à gaz aéronautiques. Afin de respecter la rampe de refroidissement imposée par le cycle, les échantillons sont souvent refroidis par un jet d'air.

Le cycle est répété plusieurs dizaines ou centaines de fois jusqu'à atteindre un niveau d'endommagement des échantillons défini comme la fin de leur durée de vie (pourcentage de surface écaillée,...). Des analyses non destructives peuvent être réalisées en cours de cycles (cycles interrompus) afin de caractériser au mieux l'évolution de l'endommagement des échantillons.

### *Les sources de chauffage*

Les fours résistifs, horizontaux ou verticaux, représentent le principal moyen de chauffage utilisé pour les alliages ODS. Ils sont aussi très employés pour les essais sur les barrières thermiques. Ce sont des fours très répandus avec des régulations de température précises et fiables. Ils peuvent être de grand volume ce qui a pour avantage de pouvoir tester plusieurs échantillons en même temps et dans les mêmes conditions. Dans certains cas, ils permettent d'effectuer les essais dans des environnements complexes et/ou sévères.

Les fours à chauffage infrarouge utilisant des lampes permettent, eux, une montée en température beaucoup plus rapide. De plus, la faible inertie thermique des lampes favorise les refroidissements rapides. L'utilisation de déflecteurs minimise la puissance nécessaire au chauffage en focalisant les radiations sur les échantillons, réduisant ainsi les pertes. Ces déflecteurs sont de préférence de forme elliptique, l'échantillon étant placé à un des foyers de l'ellipse. Pour augmenter la durée de vie des lampes et donc augmenter la fiabilité du système de chauffage, les lampes doivent idéalement être isolées de l'environnement du four. Pour cela elles sont généralement séparées de l'environnement du four par un panneau de quartz et sont refroidies par un système de ventilation. Tout comme les fours résistifs, la régulation en température est très aisée, fiable et performante pour ce type de chauffage.

Des fours à brûleur ont été développés dans le but de réaliser des essais de cyclage thermique sur les barrières thermiques avec un environnement le plus proche possible de celui rencontré dans les moteurs [42 (Leyens), 43 (Kawasaki), 44 (Raffaitin)]. Il y a une combinaison des effets thermiques, chimiques et abrasifs. Seule la pression est différente de celle rencontrée dans les turbines. Les échantillons sont chauffés par une flamme provenant d'un brûleur à hydrogène ou kérosène. Une solution salée peut être ajoutée dans la flamme afin de recréer un environnement très agressif. La montée et la descente en température peuvent être très rapide, de l'ordre de quelques dizaines de secondes.

Dans certaines études, le brûleur conventionnel est remplacé par une torche à plasma afin de produire des températures encore plus élevées dans un laps de temps restreint [45 (Wigren), 46 (Miller)].

## ***Essais thermiques particuliers***

### ● Avec gradient thermique

Certains laboratoires caractérisent les systèmes métal/barrière thermique avec des conditions de gradient thermique. Trois méthodes sont couramment utilisées afin de générer la différence de température entre la surface de la zircone et le substrat métallique :

#### Torche acétylène

La flamme de la torche, créée par un mélange de  $C_2H_2$  et de  $O_2$ , est directement dirigée sur la surface en céramique des échantillons. Le substrat est refroidi par convection naturelle ou forcée en faisant circuler de l'air ou en utilisant un échangeur refroidi avec de l'eau. Certains essais sont réalisés en manipulant la torche manuellement [47 (Mao)] ou, plus rarement, en utilisant un moyen d'essai qui réalise les opérations automatiquement [48 (Fry)]. Ce type de caractérisation permet des vitesses de chauffage très importantes, supérieures à  $50\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ , soit du même ordre de grandeur que les vitesses rencontrées dans les turbines aéronautiques. Etant donnée la faible inertie thermique relative à ce type d'essai, le refroidissement peut également se faire très rapidement. La température maximale qu'il est possible d'atteindre avec ce type d'essai est parfaitement en adéquation avec l'étude des barrières thermiques puisqu'une température de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  est aisée à atteindre.

Ce type d'essai peut cependant soulever des questions au niveau de l'homogénéité de la répartition des températures sur l'échantillon. Notons également que l'acétylène est fortement générateur de suies ( $C_2$ ).

#### Laser

Une source laser est parfois utilisée pour chauffer des barrières thermiques [49 (Gupta), 50 (Boustie)]. Cette technique permet d'atteindre des températures très élevées en un laps de temps très court. On peut ainsi réaliser des chocs thermiques ou tester les revêtements jusqu'à leurs limites. Les lasers employés sont de type  $CO_2$  avec une puissance de l'ordre de 3 kW [51 (Zhu), 52 (Delmas)]. Une lentille spéciale en ZnSe est adaptée sur le laser afin de répartir le flux d'énergie sur une plus grande surface et ainsi utiliser des échantillons de taille plus importante. Dans certaines études, les échantillons sont mis en rotation pendant le chauffage afin d'homogénéiser le flux de chaleur sur toute leur surface.

#### Essais sous gradient avec échantillons spécifiques

Cette troisième méthode consiste à faire circuler un liquide caloporteur à l'intérieur des échantillons pendant que leur surface extérieure est chauffée le plus souvent par une source infrarouge (lampes) [53 (Robin)]. Ce type d'essai requiert d'utiliser des échantillons de forme tubulaire afin de permettre leur raccordement avec le système de refroidissement.

### ● Choc thermique

Lors des études où l'on s'intéresse à l'endommagement même et non à la durée de vie, si l'on souhaite raccourcir le nombre de cycles ou d'heures d'oxydation, ou encore lorsque l'on souhaite tester des matériaux dans des conditions extrêmes, il peut être intéressant de pratiquer des chocs thermiques [54 (Klemens), 55 (Nusair)]. Ces chocs peuvent être fait pendant la phase de mise en température ou pendant le refroidissement. Il s'agit alors d'imposer des vitesses très rapides, en plongeant les échantillons dans de l'eau afin d'obtenir un refroidissement extrême. Ces chocs peuvent aussi être réalisés pendant le palier chaud en

oxydant les échantillons à une température supérieure à celle normalement rencontrée en service.

#### **4.1.1.2 Méthodes thermo-mécaniques et mécaniques**

##### ***Essais de flexion/traction***

Des essais de flexion ou de traction, le plus souvent de manière cyclique et à chaud, sont parfois employés afin caractériser les revêtements sous contraintes thermo-mécaniques [56 (Ray), 57 (Peichl), 58 (Takahashi)]. Cela permet d'obtenir des résultats complémentaires à ceux obtenus avec les méthodes plus classiques, où seulement des contraintes thermiques sont imposées aux échantillons.

La forme des échantillons testés est très souvent identique à celle des éprouvettes classiques de traction ou de flexion afin de s'adapter sans difficulté sur les machines d'essais.

##### ***Indentation***

L'indentation est une technique utilisée afin de déterminer des propriétés mécaniques et en particulier la ténacité de l'interface substrat/revêtement [59 (Qi), 60 (Wellman), 61 (Chicot)]. Deux modes d'indentation sont alors employés :

- indentation à la surface du revêtement,
- indentation sur la section du matériaux (dans le substrat à une distance faible du revêtement, à l'interface substrat/revêtement ou dans le revêtement).

La forme des indenteurs est généralement celle de ceux utilisés pour les mesures de dureté : Vickers (pyramide), Rockwell (bille ou cône) et Brinell (bille). Cependant, les indenteurs de types Vickers sont les plus employés.

Ce type de caractérisation offre l'avantage de donner des informations importantes sur les caractéristiques d'un échantillon tout en étant relativement simple à réaliser.

Notons que l'ONERA a développé, en outre pour la caractérisation de revêtements, des moyens d'essais permettant de réaliser des micro-indentations à haute température (1200 °C) sous atmosphère contrôlée

##### ***Erosion***

L'étude de l'érosion et de la collision avec des objets étrangers est une phase importante dans le développement des barrières thermiques. Elle permet de caractériser leurs performances vis-à-vis d'un mode de dégradation majeur. Pour cela, des bancs d'essais spéciaux ont été développés. Un jet d'air chaud, chargé de particules abrasives, est projeté sur les échantillons [62 (Janos), 63 (Nicholls)].

La vitesse du jet d'air est comprise entre 100 et 330 m/s, soit la vitesse des gaz dans les moteurs. De la même manière, la température est proche de celle des gaz dans la turbine, soit 1000-1300 °C. Les particules abrasives sont en alumine ou en silice. Leurs diamètres sont compris entre 8 et 130 µm. L'angle d'impact est un paramètre important, il peut varier entre 10 et 90 °.

Le banc d'essai se compose généralement d'un compresseur, d'un réservoir d'air tampon, d'un échangeur de chaleur, d'un distributeur de particules et de la chambre d'essai (figure I-19).

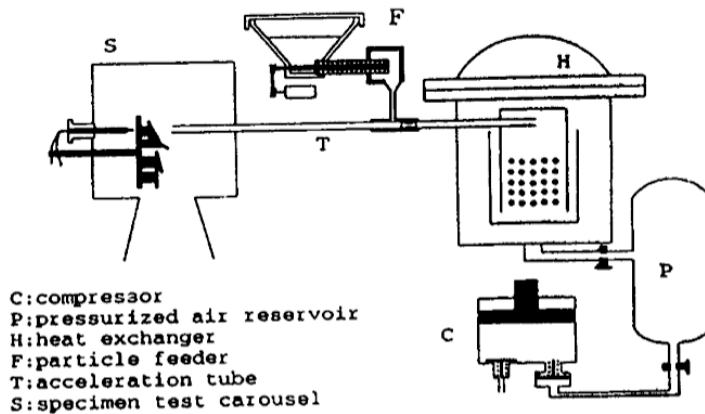


Figure I- 19: Banc d'érosion [63 Nicholls]

#### 4.1.2 Méthodes de suivi *in-situ*

Ces techniques permettent un suivi en continu, non destructif et n'interférant pas sur l'expérience en cours, de l'initiation des défauts et de la propagation des endommagements. On a ainsi accès à de nombreuses informations sur les mécanismes de dégradation des échantillons difficiles à obtenir avec les techniques *ex-situ*.

##### 4.1.2.1 Thermogravimétrie

La thermogravimétrie (ATG) est une technique permettant d'étudier précisément les phénomènes d'oxydation et d'écaillage [7 (Frischer), 64 (Evans), 65 (Haynes)]. Elle consiste à suivre la variation de masse d'un échantillon soumis à un programme de température sous atmosphère contrôlée. La résolution massique est très bonne (généralement de l'ordre de 10  $\mu\text{g}$  et au mieux 0,1  $\mu\text{g}$ ) mais les performances thermiques sont parfois limitées par des rampes de montée et de descente en température relativement longues liées à l'inertie thermique des fours.

##### 4.1.2.2 Thermogravimétrie cyclique

Développé au sein du CIRIMAT [66 (Monceau), 67 (Sureau), 68 (Vande Put)], cet appareil de thermogravimétrie se différencie des appareils classiques par le fait qu'il est possible de réaliser des essais en cyclage thermique simultanément et dans des conditions identiques sur cinq échantillons.

Le système de chauffage à lampes offre l'avantage de s'affranchir du problème d'inertie thermique lors des montées et descente en température ce qui permet d'obtenir des vitesses de mise en température et de refroidissement très élevées.

#### 4.1.2.3 Emission acoustique (EA)

Utilisée aussi bien pour les couches d'oxydes que pour les barrières thermiques, l'émission acoustique est une méthode plutôt simple à mettre en œuvre [69 (Moulin), 70 (Renush), 71 (Stiger), 72 (Ma)].

Elle repose sur deux principes :

- toute transformation irréversible au sein du matériau voit une partie de l'énergie ainsi libérée se propager sous forme d'onde acoustique au sein et à la surface de l'échantillon. Ces transformations irréversibles représentent toute initiation/ propagation de fissures ainsi que tout changement de phase au sein du matériau étudié mis sous contraintes thermiques ou mécaniques,

- un matériau soumis à un niveau de contrainte  $\sigma_a$  n'émettra d'autres émissions acoustiques que s'il est soumis à un niveau de contrainte  $\sigma_b$  supérieur à  $\sigma_a$ . Ce principe qui a été mis en évidence par Kaiser, l'un des pionniers de l'étude systématique des phénomènes d'émissions acoustiques s'appelle l'effet Kaiser. Ainsi, en théorie, les émissions acoustiques représentent bien une mesure de l'endommagement subi par une structure ou un matériau soumis à une contrainte.

La méthode consiste donc à placer des capteurs sur les échantillons afin de détecter les émissions acoustiques. L'analyse des signaux recueillis permet de détecter, localiser et connaître l'amplitude des dégradations internes et externes du matériau. Il existe deux variantes : les méthodes avec contact et les méthodes sans contact. Plus traditionnelle, la méthode avec contact utilise des transducteurs piézoélectriques caractérisés par une matrice de transformation courant/contrainte. Pour les mesures sans contact, on emploie au choix un interféromètre ou un vibromètre laser. Dans le cas du comptage du nombre d'émissions acoustiques, l'utilisation de senseurs piézoélectriques est parfaitement adaptée. Dans le cas où l'on souhaite effectuer une analyse spectrale poussée des signaux émis par le matériau, les méthodes par vibrométrie ou interférométrie laser, s'avèrent plus appropriées en raison des larges bandes passantes qu'autorisent ces appareils.

#### 4.1.2.3 Vidéométrie

Cette technique consiste à filmer par des moyens vidéo les échantillons pendant les essais afin de permettre, par analyse des séquences, une caractérisation fine de l'ensemble des événements et des mécanismes qui conduisent à la dégradation des matériaux.

Lours [73 (Lours)], a utilisé cette méthode pour l'étude de l'écaillage de la couche d'alumine formée à haute température sur l'alliage ODS PM2000. L'évolution de la surface des échantillons était alors filmée pendant les phases de refroidissement pendant lesquelles la couche d'alumine s'écaille. L'analyse par un logiciel spécifique des séquences obtenues a alors permis d'obtenir de nombreuses informations importantes telles que les cinétiques d'écaillage et d'étudier finement les mécanismes mis en jeu.

Smialek a également utilisé la vidéométrie afin de caractériser avec précision l'écaillage de barrière lors du refroidissement. Une caméra numérique était alors utilisée ainsi qu'une source d'éclairage dont l'orientation par rapport à l'échantillon observé permettait une mise en valeur de l'évolution des défauts présents à la surface de la barrière [74 (Smialek)].

A partir des images issues d'une caméra ou de toute autre source (appareil photo, binoculaire, microscopie optique ou électronique,...), il est possible de réaliser une



caractérisation morphologique fine des évènements observés (oxydation, écaillage, ...) par analyse d'image en utilisant un logiciel spécifique.

Ce type technique a été utilisée par Lacaze [75 (Lacaze)] pour l'étude de l'écaillage d'un revêtement de type (Ni, Pt)Al à partir d'images MEB.

### **4.1.3 Méthodes d'analyse**

Ces méthodes permettent de quantifier finement les dégradations subies lors des essais de caractérisation, pendant la campagne d'essai, entre deux cycles par exemple ou une fois la campagne terminée. Dans ce premier cas, seules les méthodes non destructives peuvent être employées afin de ne pas affecter l'intégrité de l'échantillon en question.

#### **4.1.3.1 Méthodes conventionnelles**

Ces méthodes de caractérisation sont utilisées en toute fin des campagnes d'essais car une préparation spécifiques des échantillons est requise ce qui entraîne leur destruction partielle. Parmi ces méthodes, on retrouve très couramment la microscopie électronique (MEB), la microscopie en transmission (TEM) et la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS).

#### **4.1.3.2 Méthodes non destructives (NDE)**

Ces méthodes présentent l'avantage de pouvoir être utilisées au cours d'une campagne, entre deux essais, car aucune modification de l'échantillon n'est faite.

#### ***Thermographie infrarouge***

Méthode non destructive et sans contact, elle permet de mettre en évidence les défauts, les fissures et la délamination à l'interface d'un revêtement et d'un substrat métallique. Elle repose sur le principe que les zones endommagées ou présentant un défaut ont une conductivité thermique différente des zones intactes. [70 (Renush), 76 (Chaudhury), 77 (Franke), 78 (Newaz)].

L'analyse consiste à chauffer l'échantillon et observer son refroidissement avec une caméra IR. Les zones endommagées atteignent une température plus élevée et leur refroidissement se fait moins rapidement. Ceci est dû à une conductivité thermique moins importante (la présence d'une fissure ou d'une délamination implique la présence d'air qui réduit le flux de chaleur). Dans le cas des essais de type « Thermal Wave Imaging », l'échantillon est généralement chauffé pendant un très court laps de temps (environ 5 ms) via des lampes au xénon de forte puissance (environ 6 kJ). Une caméra IR (spectre 3 à 5  $\mu\text{m}$  en général) filme le refroidissement qui ne dure que quelques secondes.

L'ensemble de la séquence d'analyse (déclenchement des lampes, de la caméra, acquisition des images) est géré par un ordinateur. La résolution des images obtenues est de l'ordre de 0,5  $\text{mm}^2$ . La figure I-20 montre des images IR d'échantillons de barrière thermique ayant subi un nombre différent de cycle. Les coupes correspondantes sont disposées en dessous. La

corrélation est évidente entre la répartition de la température en surface et l'endommagement dans la barrière.

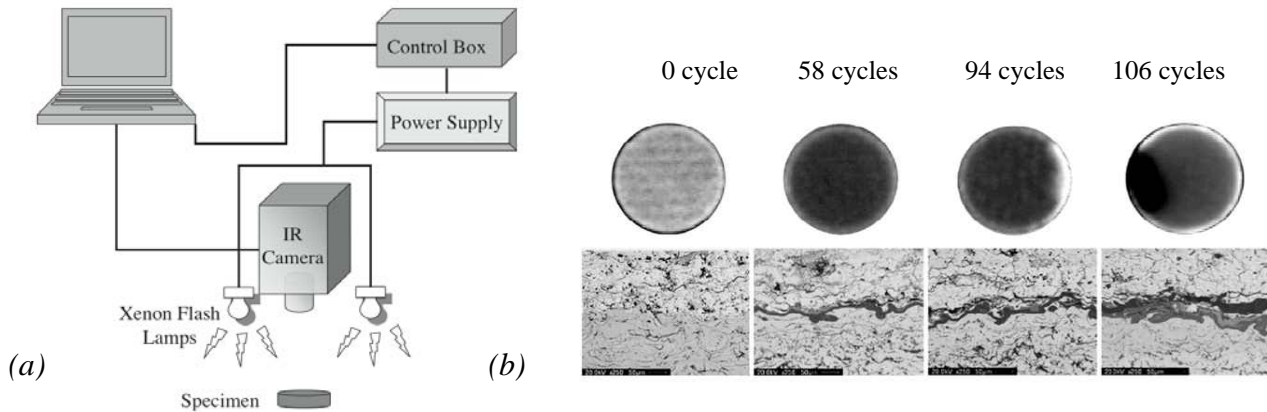


Figure I- 20: (a) Schéma de principe d'un banc de mesure infrarouge, (b) Exemple de résultat : évolution de l'image thermique d'un échantillon en fonction du nombre de cycles d'oxydation [77 (Franke)]

### La piezospectroscopie

La piezospectroscopie est une méthode optique, non destructive, permettant de mesurer les contraintes résiduelles dans une couche d'alumine (dans le cas des aluminos-formeurs ou des barrières thermiques) à température ambiante. Très intéressante au niveau industriel, cette analyse permet usuellement, en fonction de l'état de contrainte, de déterminer la durée de vie restante d'un revêtement et donc prédire l'écaillage [54 (Klemens), 79 (Shilligton), 80 (Tolpygo)].

Les mesures de contraintes sur l'échantillon s'effectuent point par point. Celui-ci est excité par un laser d'une longueur d'onde d'environ 514 nm (figure I-21). Les raies de fluorescence émises par les impuretés de chrome ( $Cr^{3+}$ ) provenant du substrat et piégées dans l'alumine lors de la phase d'oxydation sont enregistrées et analysées par un spectromètre. Le signal obtenu est un doublet de spectres ayant chacun une fréquence différente. Le décalage spectral est induit par les contraintes présentes dans la couche d'oxyde, ce phénomène est appelé effet piezospectroscopique et permet de connaître l'intensité des contraintes présentes.

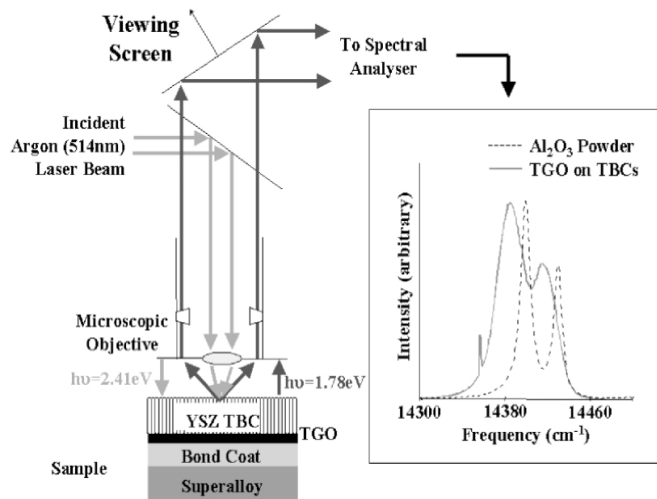


Figure I- 21: Principe de la piezospectroscopie

## Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Très utilisée pour la caractérisation des batteries, des réservoirs d'énergie, des revêtements, des semi-conducteurs,...et pour l'étude de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode d'analyse, non destructive. Employée seulement à titre expérimental avec des barrières thermiques, elle permet d'évaluer la durée de vie restante des revêtements et contrôler leur qualité [81 (Byeon), 82 (Jayaraj)].

L'essai consiste à appliquer à la pièce une tension sinusoïdale de faible amplitude (5 à 50 mV) sur une large gamme de fréquence (0,001 à 100 000Hz) et à enregistrer le spectre d'impédance résultant. La réponse en impédance est simulée avec le schéma électrique équivalent du système (figure I-22 (a)). Pour cela, des éléments simples (résistance, inductance, capacité,...) sont utilisés. La variation des valeurs des éléments composant le schéma électrique équivalent permet d'obtenir des informations sur l'évolution de la barrière. Par exemple, une augmentation de  $R_{YSZ}$  (figure I-22 (b)) traduit le frittage de la céramique.

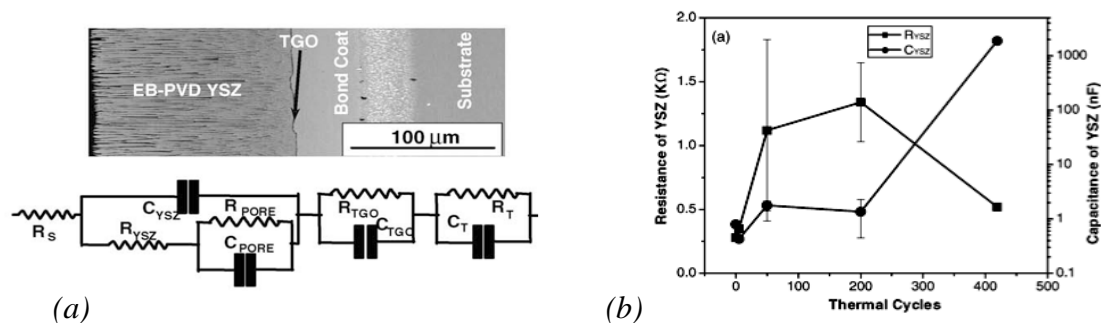


Figure I- 22: (a) Schéma électrique équivalent d'une TBC, (b) Variation des propriétés électriques d'un constituant de la TBC [82 (Jayaraj)]

## 4.2 Modélisation de l'oxydation cyclique et des phénomènes d'écaillage

La modélisation numérique est un outil de caractérisation à part entière permettant d'évaluer, sans l'ensemble des contraintes induites par la réalisation d'une campagne d'essai, l'oxydation cyclique et l'écaillage des revêtements. Déterminés à partir de données obtenues lors des essais expérimentaux et en tenant compte d'hypothèses nécessaires à la résolution des calculs, ces modèles offrent la possibilité d'obtenir rapidement des informations sur le comportement des revêtements pour une situation donnée.

De nombreux modèles ont été développés à partir du début des années 70. En voici une liste réalisée par Monceau [83 (Monceau)] :

- 1972, Whittle, 3 cycles with complete spalling +diffusion,
- 1976, Barrett et al., COREST (evaporation),
- 1978, Smialek, series (surface elements),
- 1983, Wahl, total oxide spallation at each cycle + diffusion,
- 1983, Lowell et al.,  $k_p$  and partial spalling P proportional to e, series,
- 1984, H.Evans-Lobb, P(e) interfacial energy, log-normal distribution of failure energy,

- 1989, Nesbitt, Oxide spalling model (Lowell et al) +finite differences diffusion model (COSIM),
- 1991, Lowell et al., COSP, Monte-Carlo,
- 1993, Moon-Lee,  $P(e^n)$ ,
- 1994, Quadakkers-Bongartz,  $kt^n$ , full spallation at critical thickness,
- 1997, Chan et al., COSP+fracture mechanics,
- 2001, Nicholls et al., risk, critical thickness,
- 2001, Wright et al., 3 stages model for FeCrAl alloys,
- **2003, Poquillon-Monceau**, «P-kp», analytical solution,
- **2003, Smialek, DICOSM**,  $P(e)$ -kp, very simple approximated solution,
- 2003/4, phDG.Strehl, Monte-Carlo, distribution of P, critical thickness, vicinity effect.

Deux des principaux modèles de cette liste (en gras) vont être présentés dans ce paragraphe [66 (Sureau)].

#### 4.2.1 Modèle p-k<sub>p</sub> [84 Poquillon, 85 Poquillon].

Ce modèle, permet d'étudier l'oxydation cyclique et l'écaillage conséquent aux phases de refroidissement. Il offre une approche probabiliste afin de déterminer l'écaillage produit à chaque cycle. Les principales hypothèses relatives à ce modèle sont les suivantes :

- la croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique ( $k_p$ ),
- l'écaillage de l'oxyde se fait au niveau de l'interface métal/oxyde,
- l'oxydation réalisée pendant les régimes transitoires (mise en température et refroidissement) est négligée,
- la probabilité d'écaillage ne varie pas avec le temps ou l'espace,
- l'écaillage se produit pendant le refroidissement.

La figure I-23 illustre le fonctionnement du modèle pour  $p=0,25$ . Pendant le premier cycle, la couche d'oxyde s'est développée comme cela est mis en évidence par la ligne en pointillés (image (a)). Après le refroidissement, une partie de la couche d'oxyde (25 % car  $p=0,25$ ) s'est écaillée au niveau de l'interface métal/oxyde (image (b)).

Après la phase d'oxydation du second cycle (image (c)), on constate que la couche d'oxyde a continué de croître tandis que la zone écaillée s'est ré-oxydée (image (d)). Puis, l'image (e) montre que chacune de ces deux zones oxydées se sont écaillées de 25%.

Ce processus se poursuit ainsi pendant tous les autres cycles.

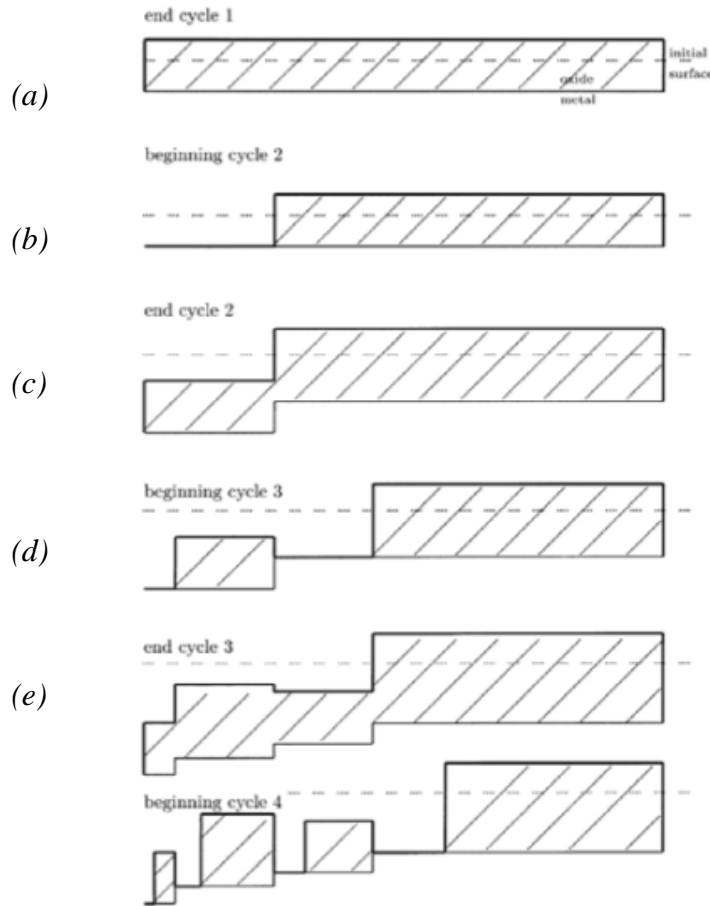


Figure I- 23: Illustration du fonctionnement du modèle qui met en évidence la croissance de la couche d'oxyde, son écaillage et la consommation du métal pour  $p=0,25$  [84 (Poquillon)]

Les relations permettant le calcul du gain et de la perte de masse à chaque cycle sont les suivantes :

$$\text{Si } p = 0 \quad \Delta M = A.(\sqrt{n} - \sqrt{(n-1)}) \quad \text{Equation I- 25}$$

$$\text{Si } p > 0 \quad \Delta M_n = A.p.\sum_{k=1}^n (1-p)^{k-1} . \left[ \left( \sqrt{k} - \sqrt{(k-1)} \right) \right] \quad \text{Equation I- 26}$$

$$A = \sqrt{k_p \Delta t} \quad \text{Equation I- 27}$$

$$Ox_n^{ad} = (1-p).(Ox_{n-1}^{ad} + \frac{102}{48} \Delta M_n) \quad \text{Equation I- 28}$$

$$NMC_n = NMC_{n-1} + \left(1 - p \cdot \frac{102}{48}\right) \Delta M_n - p \cdot Ox_{n-1}^{ad} \quad \text{Equation I- 29}$$

$$GMG_n = GMG_{n-1} + \Delta M_n \quad \text{Equation I- 30}$$

où :

- $n$  est le numéro du cycle,
- $k_p$  est le coefficient de cinétique parabolique ( $\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ ),
- $\Delta t$  est la durée du palier haute température (s),
- $p$  est la probabilité d'écaillage,
- $\Delta M_n$  est le gain de masse par absorption d'oxygène au cycle  $n$  ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),
- $Ox_n^{ad}$  est l'oxyde adhérent au cycle  $n$  ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),
- $NMC_n$  est l'évolution de masse au cycle  $n$  ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),
- $GMG_n$  est le gain de masse brute ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),
- $102/48$  correspond au rapport stoechiométrique de l'alumine.

#### 4.2.2 Modèle DICOSM [86 Smialek, 87 Smialek, 88 Smialek]

Dans ce modèle, permettant également la simulation de l'oxydation cyclique et de l'écaillage, la surface est divisée en  $n_0$  segments identiques. A chaque refroidissement une fraction  $F_a = 1/n_0$  de la couche d'oxyde s'écaille.

Les hypothèses de base de ce modèle sont les suivantes :

- la cinétique de croissance de l'oxyde suit une loi parabolique,
- l'écaillage à lieu au niveau de l'interface métal/oxyde,
- le segment d'aire qui s'écaille est toujours celui où l'oxyde est le plus épais.

La figure I-24 représente schématiquement le fonctionnement du modèle. A chaque cycle, une fraction  $F_a$  de la couche d'oxyde s'écaille au niveau de l'interface. Au cycle suivant, une couche d'oxyde s'est re-formée tandis qu'une nouvelle fraction d'oxyde (la où l'oxyde est le plus épais) s'écaille.

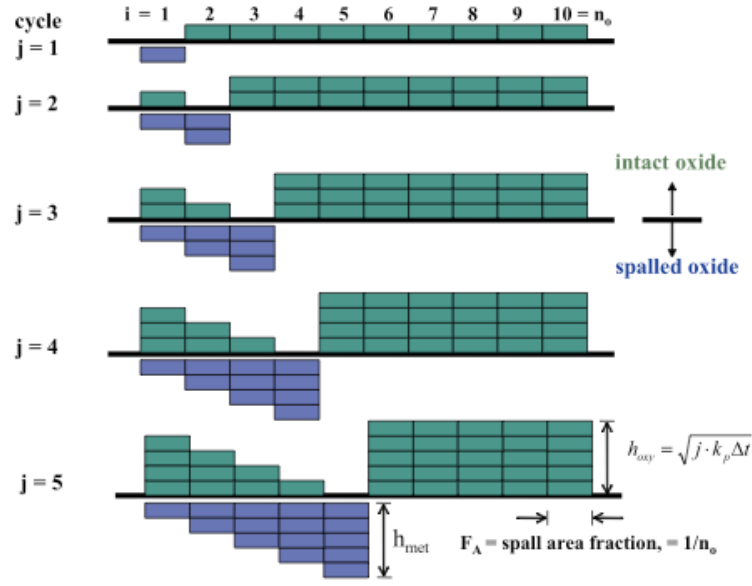


Figure I- 24: Illustration du fonctionnement du modèle dans le cas A ( $j < n_0$ ) [86 (Smialek)]

Les relations permettant de déterminer le gain et la perte de masse dépendent de la valeur du paramètre  $j$  qui correspond au nombre de cycles d'oxydation.

Masse totale d'oxygène consommé pour former l'oxyde :

$$\sum W_{oxy,A} = F_A \cdot \sqrt{k_p \Delta T} \left[ 2 \cdot \sum_{i=n}^j \sqrt{i} + (n_0 - j - 1) \cdot \sqrt{j} \right] \quad \text{Equation I- 31}$$

$$\sum W_{oxy,B} = F_A \cdot \sqrt{k_p \Delta T} \left[ 2 \cdot \sum_{i=n}^j \sqrt{i} + (j - n_0 - 1) \cdot \sqrt{j} \right] \quad \text{Equation I- 32}$$

Masse d'oxyde adhérent avant écaillage :

$$W'_{r,A} = S_c \cdot F_A \cdot \sqrt{k_p \Delta T} \left[ \sum_{i=1}^j \sqrt{i} + (n_0 - j) \cdot \sqrt{j} \right] \quad \text{Equation I- 33}$$

$$W'_{r,B} = S_c \cdot F_A \cdot \sqrt{k_p \Delta T} \left[ \sum_{i=1}^{n_0} \sqrt{i} \right] \quad \text{Equation I- 34}$$

Masse d'oxyde adhérent après écaillage :

$$W_{r,A} = S_c \cdot F_A \cdot \sqrt{k_p \Delta T} \left[ \sum_{i=1}^j \sqrt{i} + (n_0 - j - 1) \cdot \sqrt{j} \right] \quad \text{Equation I- 35}$$

$$W_{r,B} = S_c \cdot F_A \cdot \sqrt{kp \Delta t} \left[ \sum_{i=1}^{n-1} \sqrt{j} \right] \quad \text{Equation I- 36}$$

Masse totale écaillée :

$$\sum W_{r,A} = S_c \cdot F_A \cdot \sqrt{kp \Delta t} \left[ \sum_{i=1}^j \sqrt{i} \right] \quad \text{Equation I- 37}$$

$$\sum W_{r,B} = S_c \cdot F_A \cdot \sqrt{kp \Delta t} \left[ \sum_{i=1}^{n_0} \sqrt{i} + (j - n_0) \cdot \sqrt{n_0} \right] \quad \text{Equation I- 38}$$

Fraction de masse d'oxyde écaillée à chaque cycle :

$$F_{S,A} = \frac{\sqrt{j}}{\sum_{i=1}^j \sqrt{i} + (n_0 - j) \cdot \sqrt{j}} \quad \text{Equation I- 39}$$

$$F_{S,B} = \frac{\sqrt{n_0}}{\sum_{i=1}^{n_0} \sqrt{i}} \quad \text{Equation I- 40}$$

où :

- $i$  est numéro du segment,
- $j$  est le nombre de cycle,
- $n_q$  est le nombre de segments effectifs,
- $F_A$  est la fraction de surface écaillée constante ( $1/n_0$ ),
- $k_p$  est la cinétique de croissance parabolique ( $\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{h}$ ),
- $\Delta t$  est la durée du palier haute température (h),
- $S_c$  est la constante stoechiométrique, fraction de masse d'oxyde/masse d'oxygène dans l'oxyde,
- $W_r$  est la masse d'oxyde après refroidissement ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),
- $W'_r$  est la masse d'oxyde après refroidissement ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),
- $\sum W_{oxy}$  est la quantité cumulée d'oxygène consommée ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),
- $\sum W_s$  est la quantité cumulée d'oxyde écaillé ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),
- $F_s$  est la fraction de masse d'oxyde écaillé.

Notons qu'en jouant sur les paramètres  $k_p$  et  $F_A$  il est possible de simuler différents types de courbes de variation de masse.



## Bilan

Les points clés de ce chapitre sont:

- L'utilisation massive des systèmes métal/oxyde (alliage aluminos-formeur) et métal/tbc (substrat base nickel+sous-couche+zircone yttrée) pour les applications à haute température,
- Le développement à haute température d'une couche d'alumine à la surface des alliages aluminos-formeurs et à l'interface sous-couche/zircone pour les système métal/TBC
- L'endommagement critique des deux systèmes est en grande partie lié à la dégradation et à l'écaillage de la couche d'alumine,
- L'endommagement des systèmes se produit principalement pendant le refroidissement des échantillons, à cause de la différence des coefficients de dilatation entre le substrat et le revêtement.

Afin de caractériser ces systèmes, de nombreuses méthodes complémentaires ont été développées. Le tableau I-1 en fait un très bref récapitulatif.

Caractérisation des systèmes métal/oxyde et métal/TBC					
Opération	Les méthodes			Résultats	
Les essais de vieillissement	Méthodes <i>ex-situ</i>	Méthodes thermiques	Oxydation isotherme		Cinétique d'oxydation, durée de vie
			Oxydation cyclique		
			Essais particuliers	Avec gradient	Cinétique d'oxydation, durée de vie dans des conditions spécifiques
				Choc thermique	
		Méthodes mécaniques et thermo-mécaniques	Essais de flexion/traction		Durée de vie sous sollicitations mécaniques
			Indentation		Ténacité interfaciale
			Erosion		Résistance
	Méthodes <i>in-situ</i>	Thermogravimétrie		Cinétiques d'oxydation et d'écaillage	
		Thermogravimétrie cyclique			
		Emission acoustique		Aspect énergétique	
		Vidéométrie		Mécanismes, cinétique d'écaillage	

La caractérisation de l'endommagement	Méthodes conventionnelles	Microscopie optique		Morphologie de l'endommagement
		Microscopie électronique		
		EDS		Composition des différents éléments
	Méthodes Non Destructives	Thermographie infrarouge		Quantification de l'endommagement interne
		Spectroscopie d'Impédance Electrochimique		
		Piezospectroscopie		Contraintes résiduelles internes des systèmes

Tableau I- 1: Les principales méthodes d'essais et d'analyse des systèmes métal/oxyde et métal /TBC

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons choisi d'opter pour de réaliser des essais d'**oxydation isotherme** et **cyclique** mais aussi des essais d'oxydation tout en imposant un **gradient thermique** dans l'épaisseur des échantillons. Comme nous avons pu le constater lors de la recherche bibliographique, le nombre d'études s'intéressant à la présence du gradient thermique dans l'épaisseur du revêtement en zircone dans de cas des barrières thermiques est très faible en comparaison de l'ensemble des travaux réalisés. De plus, aucune étude paramétrique en semble avoir été menée concernant l'influence de la valeur de ce gradient, pourtant présent lors de l'utilisation en service des matériaux.

Afin de caractériser finement les mécanismes menant à l'écaillage des revêtements, nous avons souhaité utiliser une méthode de suivi *in-situ* par vidéométrie des dégradations de surface produites lors du refroidissement.

Des essais mécaniques d'indentation interfciale ont également été effectués afin de caractériser l'adhérence des revêtement

Une argumentation plus complète sur le choix de ces méthodes, leurs avantages ainsi que les moyens techniques mis en œuvre afin de mener à bien les essais seront présentés ultérieurement dans les chapitres II et III.

---

---

---

---

## Chapitre II

### Matériaux, protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation



<b>1 Matériaux étudiés</b>	<b>63</b>
<b>1.1 Alliage alumino-formeur</b>	<b>63</b>
1.1.1 Métallurgie de l'alliage utilisé	63
1.1.2 Préparation des échantillons	64
<b>1.2 Barrières thermiques</b>	<b>65</b>
1.2.1 Procédés de dépôt et microstructure.	65
1.2.2 Préparation des échantillons	66
<b>2 Moyens d'essai et protocole expérimental</b>	<b>68</b>
<b>2.1 Oxydation et caractérisation <i>in-situ</i> des phénomènes d'écaillage</b>	<b>68</b>
<b>2.2 Etude d'adhérence interfaciale des barrières thermiques.</b>	<b>70</b>
<b>3 Caractérisation morphologique et chimique / Caractérisation par analyse d'image</b>	<b>71</b>
<b>3.1 Caractérisation morphologique et chimique</b>	<b>71</b>
3.1.1 Analyse thermogravimétrique en thermobalance (ATG)	71
3.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	71
3.1.3 Diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD)	72
<b>3.2 Caractérisation de l'écaillage par analyse d'images</b>	<b>72</b>
3.2.1 Présentation	72
3.2.2 Méthodologie	73





Ce chapitre expose en trois parties les aspects expérimentaux des travaux. Une présentation des deux types de matériaux étudiés ainsi que leurs procédés d'élaboration et leurs conditions de préparation des échantillons étudiés sont tout d'abord détaillées. Les protocoles expérimentaux sont ensuite décrits. Cette partie inclut une présentation détaillée des essais réalisés ainsi que des moyens de suivi *in-situ* des phénomènes d'écaillage. Enfin, le dernier paragraphe traite des techniques et méthodes utilisées pour caractériser l'endommagement des échantillons.

# 1 Matériaux étudiés

Deux systèmes multi-couches ont été étudiés : métal/oxyde et métal/barrière thermique. Le premier permet d'appréhender les phénomènes d'écaillage d'une manière simple puisque seulement deux matériaux distincts sont en présence (le substrat métallique et la couche d'alumine). Le second système est plus complexe car composé de quatre strates constituées de quatre matériaux distincts présentant des caractéristiques spécifiques très différentes.

## 1.1 Alliage alumino-formeur

### 1.1.1 Métallurgie de l'alliage utilisé

Le comportement d'un superalliage alumino-formeur a été caractérisé. Il s'agit de l'alliage PM2000 fabriqué par Plansee. C'est un alliage durci par dispersion d'oxyde d'yttrium de type ODS (Oxide Dispersion Strengthened) utilisé pour des applications où une bonne résistance au fluage et à l'oxydation est requise (turbines, moteurs à explosion, fours, échangeurs thermiques,...). Cet alliage, dont la composition chimique est donnée dans le tableau II-1, développe à haute température une couche d'alumine protectrice (figure II-2 (b)). La croissance et l'adhésion de cette couche sont fortement influencées par la présence de particules d'yttrium.

Fe	Cr	Al	Ti	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bal	19	5,5	0,5	0,5
(%massique)				

Tableau II- 1: Composition massique du PM2000

Le PM2000 est fabriqué par métallurgie des poudres suivant la procédure décrite sur la figure II-1. Après obtention des poudres métalliques par atomisation de l'alliage suivant la méthode Osprey, une opération de «pre-mixage» est effectuée. Elle consiste à brasser les poudres des différents éléments afin d'obtenir un mélange homogène. C'est pendant cette opération que les particules d'yttrium sont ajoutées, ce qui permet d'obtenir une bonne homogénéisation dans la matrice. L'étape suivante est la mécano-synthèse ou broyage réactif qui est réalisé sous argon et permet d'obtenir des particules d'une granulométrie inférieure à 150 µm. L'opération suivante est la compaction isostatique à chaud qui permet d'obtenir un lopin de matière dense en comprimant très fortement la poudre à haute température. Enfin, un

traitement thermomécanique (extrusion à chaud) est effectué dans le but de générer la formation d'une microstructure adaptée à l'utilisation à haute température.

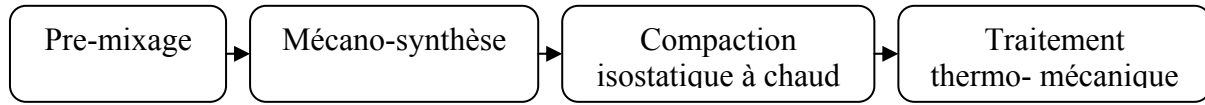


Figure II- 1: Gamme de fabrication du PM2000



Figure II- 2: (a) Microstructure particulière du PM2000 (b) Coupe montrant la couche d'oxyde protectrice en alumine

Le traitement de recrystallisation conduit à formation d'une microstructure grossière (figure II-2 (a)). La taille importante des grains (environ 10 mm de large) et leur forme allongée minimisent les surfaces de joint de grains limitant ainsi le glissement entre les grains et le fluage à haute température. Ajoutée à l'action bénéfique de l'yttrium, cette microstructure confère d'excellentes caractéristiques mécaniques jusqu'à des températures proches de la température de fusion.

### 1.1.2 Préparation des échantillons

Les échantillons sont tous issus d'un même lopin de dimensions 100\*120\*25 mm<sup>3</sup>. Ce dernier a été partagé avec une tronçonneuse en quatre barreaux (24\*25\*120 mm<sup>3</sup>) qui ont ensuite été découpés pour obtenir des échantillons de 24\*25\*6 mm<sup>3</sup>. Seule une des deux faces principales (24\*25 mm<sup>2</sup>) est polie. Cette opération consiste en un pré-polissage mécanique sur papier abrasif SiC suivi d'un polissage de finition avec des feutres enduits de solution diamantée (3 μm) afin d'obtenir un état de surface de type « poli miroir ». Les échantillons ont été polis avec une polisseuse automatique afin de garantir une bonne reproductibilité de l'opération.

Après ce premier polissage, les échantillons ont été attaqués chimiquement en utilisant un réactif constitué de 80% de perchlorure de fer, 10% acide chlorhydrique et 10% eau. Après une immersion de 5 secondes, suivi d'un rinçage à l'eau puis à l'éthanol, la microstructure est révélée. Elle est systématiquement photographiée, ce qui permet, après oxydation, chocs et/ou cyclage thermique, d'apprécier l'influence de la microstructure sur les phénomènes

d'écaillage. Afin de repérer l'orientation de l'échantillon et pouvoir faire le lien entre la microstructure et l'écaillage, un chanfrein est réalisé sur chaque échantillon lors de l'opération de découpe. Après que les macrographies aient été réalisées et archivées, les échantillons sont polis une nouvelle fois en appliquant la méthode décrite précédemment. Enfin, ils sont nettoyés sous ultrasons dans un bain d'acétone, puis rincés à l'éthanol. La gamme opératoire globale est présentée dans le tableau II-2.

	Abrasif	Support	Lubrifiant	Vitesse du plateau (tr/min)	Vitesse de la tête porte échantillons (tr/min)	Force exercée par échantillon (N)	Temps (min)
1	SiC P80	Papier	Eau	150	60	18	1
2	SiC P180						
3	SiC P320						
4	SiC P600						
5	SiC P800						
6	SiCP1200						
8	diamant 6um	Feutre	sol.diamant	200		12	4
9	diamant 3um						5
10	Nettoyage à l'acétone sous ultrason, rinçage à l'éthanol puis séchage						
11	Attaque chimique puis rinçage à l'eau, à l'éthanol et séchage						
12	Macrographie de la microstructure						
13	SiC P1200	Papier	Eau	150	60	18	1
14	diamant 3um	Feutre	sol.diamant	200		12	4
15	diamant 6um						5
16	Nettoyage à l'acétone sous ultrason, rinçage à l'éthanol puis séchage						
17	Stockage dans un désiccateur						

Tableau II- 2: Procédure de préparation des échantillons en PM2000

## 1.2 Barrières thermiques

### 1.2.1 Procédés de dépôt et microstructure.

Deux lots d'échantillons fabriqués par des laboratoires différents ont été utilisés pour réaliser les caractérisations. Le premier lot a été fabriqué par le laboratoire de John Nicholls à l'université de Cranfield en Angleterre. Le substrat est constitué d'un disque de 10 mm de diamètre et 2 mm (+/- 0,1 mm) d'épaisseur en AM3. C'est un superalliage monocristallin base nickel hautes performances dont la composition chimique est donnée dans le tableau II-3.

Ni	Cr	Co	Al	Mo	W	Ta
Bal	27,1	12,2	3,6	2,9	1,6	0,4
(%massique)						

Tableau II- 3: Composition massique de l'AM3

La sous-couche, composée d'un aluminure de nickel modifié par le platine (Ni,Pt)Al, est élaborée par dépôt électrolytique de platine. Un traitement thermique est ensuite effectué avant de réaliser l'aluminisation en phase vapeur. La barrière, déposée par EB-PVD sur une zone circulaire de 8 mm de diamètre à la surface des échantillons (figure II-3 (a)), est en  $\text{ZrO}_2$ -8%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et fait 175  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (figure II-3 (b)).

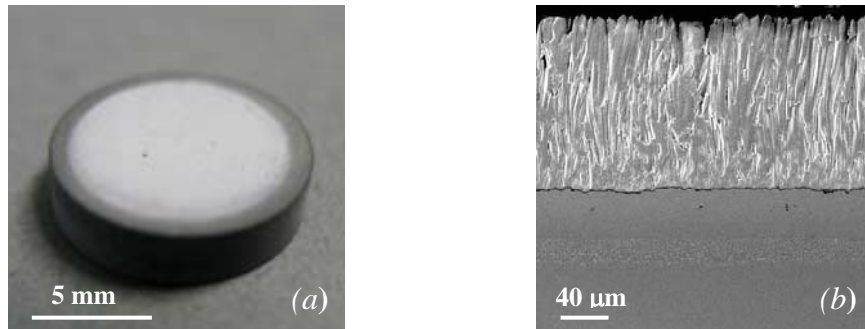


Figure II- 3: (a) Vue globale de l'échantillon (b) Vue en coupe de la barrière thermique

Le second lot d'échantillon a été élaboré par la Snecma. Le substrat est constitué d'un disque de 25 mm de diamètre et 2 mm (+/- 0,1 mm) d'épaisseur en AM1. C'est également un superalliage monocristallin base nickel dont la composition est donnée dans le tableau II-4.

Ni	Ta	Cr	Co	W	Al	Mo	Ti
Bal (%massique)	8,6	7,5	6,5	5,5	5,2	2,0	1,2

Tableau II- 4: Composition massique de l'AM1

Les propriétés et la procédure d'élaboration de la sous-couche et de la zircone sont identiques à celles du premier lot d'échantillons. Cependant, pour ces échantillons l'épaisseur de zircone est de 150  $\mu\text{m}$  et le dépôt se fait sur toutes les surfaces de l'échantillon.

### 1.2.2 Préparation des échantillons

Les deux types d'échantillons n'étant pas destinés aux mêmes types d'essais, leurs protocoles de préparations sont légèrement différents. Ceux-ci sont reportés dans le tableau II-5. Les échantillons  $\varnothing$  10 mm, destinés aux essais d'oxydation cyclique, sont systématiquement observés individuellement à la binoculaire afin de détecter d'éventuels défauts ou fissures relatifs à un problème d'élaboration ou résultant de mauvaises conditions de transport ou de manipulation. Leur nettoyage est effectué juste avant de réaliser les essais limitant ainsi une pollution éventuelle lors du stockage. Le nettoyage consiste en un bain d'acétone de cinq minutes sous ultrasons. Ensuite, après rinçage à l'éthanol, les échantillons sont séchés sous air chaud. Préalablement au lancement des essais, un second contrôle à la binoculaire est réalisé afin de s'assurer une nouvelle fois de l'intégrité de la barrière.

Les échantillons  $\varnothing$  25 mm, destinés à la réalisation d'indentation, sont également observés individuellement à la binoculaire avant toute opération. Ils sont ensuite découpés en quatre suivant le schéma de la figure II-4 en utilisant une scie à fil obtenant ainsi deux échantillons

utilisables pour les essais (forme mieux adaptée) et deux chutes pouvant être utilisées pour réaliser tout type d'analyse.



Figure II- 4: (a) Schéma de découpe des échantillons dia 25 mm (b) Echantillon obtenu

Ce procédé permet d'obtenir une découpe très nette, avec un état de surface très propre et surtout les faibles contraintes imposées par le fil limitent les risques d'endommagement des échantillons. Ensuite, les échantillons sont nettoyés (bain d'acétone, rinçage à l'éthanol et séchage) et leurs sections sont polis mécaniquement jusqu'au papier SiC grade 600. Un support spécialement fabriqué est utilisé afin de garantir un polissage parfaitement plan des sections. Un second nettoyage est effectué et une observation est faite afin de détecter les éventuels endommagements de la barrière résultants des opérations de découpage ou de polissage. A partir de ce moment, les échantillons sont directement utilisés pour les essais nécessitant des échantillons neufs ou bien vieillis dans un four. Après vieillissement, les échantillons sont polis et nettoyés une nouvelle fois. Une dernière observation à la binoculaire est réalisée afin de vérifier que l'oxydation, suivie du polissage, n'a pas engendré la formation de fissures ou une délamination.

	Echantillons dia 10 (oxydation)	Echantillons dia 25 (indentation)	
1	Observation individuelle à la binoculaire		
2	Nettoyage	Découpe	
3	Observation à la binoculaire	Nettoyage	
4	Essais	Polissage à l'eau (papiers 180, 320 et 600)	
5		Observation à la binoculaire	
6		Nettoyage	
7		Essais	Vieillissement
8			Polissage
9			Nettoyage
10			Observation
11			Essais

Tableau II- 5: Protocole de préparation des échantillon revêtus d'une barrière thermique

## 2 Moyens d'essai et protocole expérimental

Comme cela a été annoncé à la fin du chapitre I, nos campagnes d'essais consistent à oxyder de manière isotherme ou cyclique les échantillons à étudier. Dans certains cas, pour des échantillons revêtus d'une barrière thermique, un gradient de température a été imposé dans l'épaisseur de la zircone. En complément de cela, une caractérisation *in-situ* des phénomènes de dégradation et d'écaillage se produisant à la surface des échantillons a été faite. Ce paragraphe est consacré à la description de ce protocole expérimental original.

### 2.1 Oxydation et caractérisation *in-situ* des phénomènes d'écaillage

La méthode d'essai utilisée consiste à oxyder les échantillons puis à suivre *in-situ* l'évolution des dégradations pendant leur refroidissement après leur sortie du four (figure II-5).

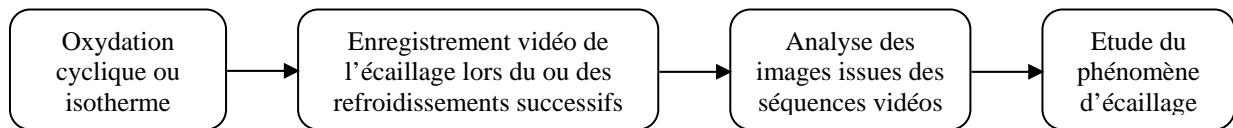


Figure II- 5: Protocole expérimental

Deux moyen d'essais complémentaires ont été utilisés pour réaliser l'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit. L'un étant dédié à l'oxydation isotherme sur de longue durée tandis que le second est mieux adapté à l'oxydation cyclique et est capable d'imposer un gradient de température aux échantillons.

Sur les deux moyens d'essais, le suivi est réalisé grâce à une ou plusieurs caméras qui enregistrent en temps réel les événements d'écaillage se produisant à la surface des échantillons. Des images sont ensuite extraites des séquences vidéo et sont analysées par des moyens informatiques ce qui permet d'obtenir de nombreuses informations l'initiation et le déroulement de l'écaillage. En effet, cette méthode offre entre autres, la possibilité d'obtenir les cinétiques d'écaillage, les échelles de temps des événements, ou d'observer finement les divers mécanismes d'endommagement. Plusieurs types d'optiques sont utilisés avec les caméras permettant d'observer la globalité d'un échantillon d'une surface de plusieurs  $\text{cm}^2$ , ou alors de se focaliser sur une petite zone de quelques dizaines de  $\text{mm}^2$ . Les caractéristiques des caméras utilisées ainsi que les performances optiques de la méthode, dont notamment les résolutions massiques, sont présentées au chapitre III paragraphe 3.6.2.

Un système d'éclairage composé d'une ou plusieurs sources et dont l'intensité est réglable est utilisé afin d'obtenir des séquences de bonne qualité. L'orientation de la ou des caméras est modifiée en fonction des événements que l'on souhaite observer. Elles sont placées verticalement à la surface de l'échantillon lorsque l'on s'intéresse à l'initiation et à la propagation des phénomènes d'écaillage et aux fractions surfaciques écaillées. Une orientation non verticale, pouvant aller jusqu'à une incidence rasante par rapport à la surface de l'échantillon est utilisée pour mettre en relief les changements de surface. Cette configuration offre par exemple la possibilité d'observer le phénomène de cloquage (buckling) ou de filmer le vol des particules d'oxyde lors de l'écaillage. Le système

d'éclairage est mobile car, tout comme pour les caméras, son orientation n'est pas la même en fonction de ce que l'on souhaite observer. Simultanément à la prise des images, la température des échantillons est enregistrée également en continu ce qui permet, lors des phases d'analyse ultérieures aux essais, de faire le lien entre la température, l'apparition et la progression de l'écaillage.

La versatilité des moyens d'essai permet l'utilisation de deux types de caméras différentes donnant des informations complémentaires. Bien que la majorité des phases de refroidissement aient été filmées avec des caméras numériques CCD (présentation au chapitre III paragraphe 3.4.1), les paramètres temporels sont étudiés plus finement par l'utilisation d'une caméra rapide. Celle-ci est un instrument très utile car elle est capable d'atteindre une vitesse d'acquisition de près de 180 000 img/sec. Les données issues des caméras sont directement enregistrées sur ordinateur qui, outre la facilité de mise en œuvre et les bonnes performances, offre la possibilité de réaliser un traitement rapide des séquences par analyse d'images.

#### Moyen d'essai pour l'oxydation isotherme

Le four utilisé permet de réaliser des essais jusqu'à 1400 °C sous air du laboratoire. Juste après sa sortie du four, l'échantillon destiné à l'essai est posé sur un porte-échantillons intégré dans un banc d'observation. Celui-ci est équipé des caméras et du système d'éclairage. Le porte-échantillons est placé au centre d'une table dont la surface est peinte en noir afin d'avoir un bon contraste avec des particules écaillées blanches. Un système de récupération des écailles est placé sur cette table et est utilisé afin d'obtenir des informations importantes quant à la trajectoire et à la répartition des particules écaillées autour de l'échantillon. Deux types de porte-échantillons sont utilisés en fonction de la vitesse de refroidissement souhaitée. Le premier, en céramique donc avec une conductivité thermique faible, donne un refroidissement lent à une vitesse d'environ 0,5 °/sec. Le second porte échantillon est en aluminium et permet d'obtenir une vitesse de refroidissement de 5 °/sec en plongeant son extrémité inférieure dans un bain d'azote liquide.

La mesure de température des échantillons s'effectue par un thermocouple placé à l'intérieur des porte-échantillons et dont l'extrémité vient en contact direct avec ce dernier et mesure la température de la face inférieure. Les données issues du thermocouple sont enregistrées sur ordinateur par l'intermédiaire d'une centrale d'acquisition. Des essais de référence ont été menés dans le but d'étalonner la température de la face supérieure (surface qui s'endommage au refroidissement) avec la température mesurée par le thermocouple sous l'échantillon. Les mesures de la température de surface ont alors été réalisées avec un pyromètre. La procédure de choix, les caractéristiques et les réglages du pyromètre font l'objet du paragraphe 3.4.2 dans le chapitre III. Ces mesures ont montré que la différence de température entre les deux faces est pratiquement nulle (moins de 10 °C en dessous de 500 °C) lors du refroidissement lent. En ce qui concerne le refroidissement rapide, une différence de température est observée pendant tous le refroidissement. Ce gradient, dont la valeur décroît avec la température, est d'environ 170 °C lorsque la température de surface est de 500 °C.

#### Moyen d'essai pour l'oxydation cyclique avec gradient thermique

Afin d'améliorer la reproductibilité des essais et surtout pour permettre la réalisation de cycles thermiques plus spécifiques, un moyen d'essai complémentaire a été développé au sein du laboratoire. Ce moyen d'essai, entièrement automatisé et autonome, permet de réaliser de longues compagnes d'essai sans nécessiter d'intervention humaine. De surcroît, pour les échantillons revêtus d'une barrière en zircone, il offre la possibilité de réaliser des essais en



imposant un gradient thermique afin de reproduire les conditions réelles d'utilisation de certaines pièces présentes dans les turbines à gaz par exemple. La valeur de ce gradient est facilement paramétrable et la gestion automatique du moyen d'essai permet de conserver sa valeur constante pendant la réalisation complète d'une campagne d'essai.

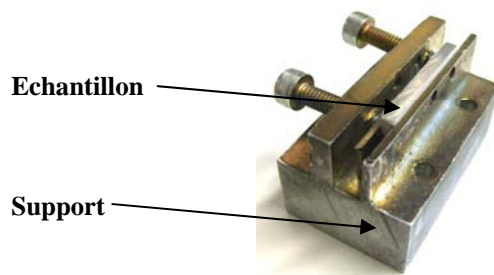
La phase de conception et de développement de ce moyen d'essai étant relativement complexe, celle-ci fait l'objet d'un chapitre indépendant.

Les différentes conditions expérimentales des essais réalisés étant relativement nombreuses, celles-ci seront données dans le chapitre « Résultats » au cas par cas.

Comme cela a été explicité à la fin du chapitre I, une caractérisation de l'adhérence des barrières thermiques a été réalisée en pratiquant des essais mécaniques d'indentation interfaciale dont le protocole est présenté dans le paragraphe suivant.

## ***2.2 Etude d'adhérence interfaciale des barrières thermiques.***

Cette étude est menée dans le but d'évaluer l'adhérence et déterminer la ténacité apparente de l'interface sous couche / revêtement céramique de TBC EB-PVD. Pour cela, il est nécessaire d'indenter cette interface en augmentant progressivement la charge jusqu'à créer une fissure puis une délamination de la céramique. L'appareil utilisé est un microduromètre Buehler Micromet 2001 qui couvre la gamme de charge de 50 à 1 Kg. La réalisation d'un support a été nécessaire afin de maintenir précisément l'échantillon pendant les indentations. Celui-ci est illustré sur la figure II-6. Il est composé d'une pièce en aluminium où l'échantillon est maintenu dans une rainure par l'intermédiaire de deux vis.



*Figure II- 6: Echantillon sur son support*

Le microduromètre a une résolution de 50 g ce qui permet de réaliser des essais avec une grande précision. Le choix de la zone d'indentation se fait sur un ordinateur via une caméra placée au-dessus du support d'échantillon. Les déplacements de la table mobile sur laquelle est déposé le support d'échantillon sont commandés directement par l'ordinateur. La phase d'indentation est entièrement automatique. L'observation de l'échantillon est grandement facilitée par la caméra ce qui permet de valider ou non un essai très rapidement.

## 3 Caractérisation morphologique et chimique / Caractérisation par analyse d'image

### **3.1 Caractérisation morphologique et chimique**

#### **3.1.1 Analyse thermogravimétrique en thermobalance (ATG)**

Les essais ont été réalisés sur une thermobalance SETARAM Setsys 16/18. Elle comprend deux fours identiques disposés en parallèle. L'échantillon à étudier est placé dans l'un des fours, tandis qu'un morceau d'alumine inerte de masse identique à l'échantillon est positionné dans l'autre four. Cette configuration permet de compenser les perturbations issues du flux gazeux, de la convection et de la poussée d'Archimède.

#### **3.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage PHILIPS® XL30 est utilisé en mode électrons secondaires (SE :Secondary Electrons) ce qui permet d'obtenir un contraste topographique de la zone observée, ou en mode électrons rétrodiffusés (BSE :Back Scattering Electrons) où le capteur est sensible au numéro atomique moyen de la cible, procurant un très fort contraste entre les éléments en présence. Un spectromètre à dispersion d'énergie de type EDAX® permet d'obtenir le spectre d'émission X ou EDS (Energy Dispersion Spectroscopy). L'analyse du spectre renseigne sur la composition chimique locale. Il est aussi possible de réaliser des images en cartographie X.

Pour les observations de surface, les échantillons ont, soit été utilisés « brut d'essai », soit métallisés à l'or (couche de quelque nm d'épaisseur) pour pallier le caractère peu conducteur des oxydes et céramiques. En ce qui concerne les observations en coupe, la procédure de préparation est plus complexe étant donné la fragilité des couches d'oxyde et des barrières thermiques après les essais. Deux méthodes ont alors été utilisées. La première consiste à découper minutieusement l'échantillon à la scie à fil et à le polir mécaniquement avec précaution, ce qui est efficace et rapide pour les revêtements qui sont encore adhérents. Dans les cas où les couches d'oxyde sont partiellement décollées du substrat ou si les barrières sont trop endommagées, une autre méthode, beaucoup plus longue à mettre en œuvre est utilisée. Les échantillons sont tout d'abord métallisés à l'or dans le but de rendre conductrice les surfaces isolantes mais aussi pour réaliser un dépôt qui épouse parfaitement les formes des surfaces. Un nickelage électrochimique est réalisé dans un second temps. Cette opération vise à confiner la couche d'oxyde avant d'enrober l'échantillon. Le nickelage est réalisé en reliant l'échantillon à la cathode et en le plongeant dans un bain de Watt.

### 3.1.3 Diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD)

Comme toute particule élémentaire, les électrons ont un comportement corpusculaire et ondulatoire. Ce mode d'imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés (plus connu sous le nom de EBSD) utilise la propriété ondulatoire des électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallographique. Elle est particulièrement efficace pour caractériser la microstructure des matériaux polycristallins. Elle permet de déterminer l'orientation des différents grains dans un matériau polycristallin et l'identification des phases d'une cristallite dont la composition a préalablement été faite par spectrométrie X. La technique permet également de connaître le type de système cristallin, de réaliser des cartographies d'orientation, d'étudier les défauts, d'identifier les phases en présence, d'observer les joints de grains, d'obtenir des cartographies de micro-contraintes, et peut être utilisée comme moyen complémentaire pour l'identification physico-chimique.

Couplé à un capteur CCD et intégré sur un MEB, le détecteur EBSD est composé d'un écran phosphorescent qui se trouve directement dans la chambre d'analyse du microscope. L'échantillon est incliné en direction du détecteur et l'angle par rapport au faisceau d'électrons primaires est de l'ordre de  $70^\circ$ . Lorsque les électrons viennent frapper la surface de l'échantillon, ils la pénètrent sur une certaine profondeur et sont diffractés par les plans cristallographiques selon un angle  $\theta$  dont la valeur est donnée par la loi de Bragg. La diffraction se fait sur  $360^\circ$  et chaque plan diffractant crée un « cône de diffraction » dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. Il existe donc autant de cônes de diffraction que de plans diffractants. L'espacement entre ces différents cônes est, par l'intermédiaire de la loi de Bragg, relié à la distance entre les plans cristallins.

L'inclinaison de l'échantillon et la position de l'écran phosphorescent sont telles que ces cônes viennent frapper l'écran. Les électrons font scintiller l'écran phosphorescent et peuvent être détectés par la caméra CCD. Sur l'écran, ces portions de cônes tronqués apparaissent sous la forme de lignes. Le cliché de diffraction que l'on obtient est une superposition de bandes sombres alternées avec des bandes de plus forte intensité que l'on appelle lignes de Kikuchi. Ces lignes, leurs divers points d'intersection et leurs espacements, peuvent être, en connaissant la distance de l'écran à l'échantillon, convertis en angles et l'on peut ainsi déterminer les paramètres de maille.

Les analyses EBSD ont été effectuées au laboratoire du CEMEF sur un microscope environnemental Philips XL ESEM LaB6 muni d'un détecteur EBSD. Celles-ci ont été faites dans le but de connaître l'orientation cristallographique des grains du PM2000.

## 3.2 Caractérisation de l'écaillage par analyse d'images

### 3.2.1 Présentation

Le traitement d'images est une technique d'analyse qui permet d'exploiter les informations contenues dans les images. Lorsque cette technique est apparue dans les années 1960 avec l'arrivée des premières images satellites, elle faisait alors principalement appel aux techniques de traitement du signal. Elle s'est enrichie et développée dans les années 1970, avec l'apparition de la morphologie mathématique.

Utilisée dans l'industrie à partir des années 1980, cette technique a connue un essor important dans les années 1990 avec la mise sur le marché de caméras CCD de bonne résolution et de micro-ordinateurs fonctionnant à des fréquences élevées.

Ce traitement ou analyse d'image peut avoir deux objectifs: soit modifier l'apparence visuelle d'une image pour améliorer sa qualité, soit « dégrader » l'image pour extraire et quantifier l'information pertinente. C'est principalement ce deuxième type d'opération qui a été effectué sur les échantillons.

### 3.2.2 Méthodologie

D'une manière générale, la première opération est de déterminer la chaîne de traitement qui permettra d'obtenir les paramètres voulus. Cette chaîne de traitement définit une suite d'opérations élémentaires basées sur des concepts mathématiques. Chaque cas d'analyse est unique et il n'y a pas de méthode universelle, il faut donc écrire un nouvel algorithme pour chaque nouvelle analyse. Le schéma II-7 montre un exemple classique de chaîne de traitement.

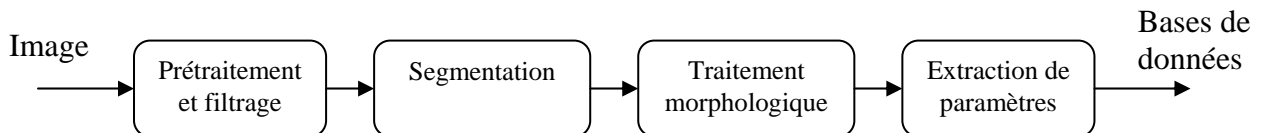


Figure II- 7: Protocole de traitement et analyse des images

L'algorithme se compose de quatre opérations principales. La première est un prétraitement/filtrage qui a pour but de mettre en forme l'image et d'améliorer sa qualité. Cela est nécessaire au bon fonctionnement de l'algorithme et conditionne la qualité des résultats. L'opération suivante est la segmentation. Elle consiste à extraire les objets d'intérêt en les séparant du fond de l'image. A partir de ce moment, l'image est binarisée donc composée seulement de noir et blanc, alors que les images de départ peuvent être monochrome ou couleur. Le traitement morphologique consiste à filtrer les objets afin de permettre leur analyse. Enfin, la dernière étape consiste à analyser les objets extraits, afin de les décrire par des paramètres quantitatifs ou faire de la reconnaissance de forme. Les informations obtenues alimentent ensuite une base de données. L'ensemble de ce traitement est réalisé de manière automatique.

#### *Algorithmes utilisés*

Deux algorithmes principaux ont été écrits puis ont été déclinés en plusieurs versions afin de s'adapter aux différents cas étudiés. Leur utilisation permet d'exploiter au mieux les informations contenues dans les images issues des séquences vidéos. Le premier est destiné à calculer les fractions surfaciques écaillées tandis que le second a pour fonction de réaliser une étude morphologique de la forme des écailles.

### Calcul des fractions surfaciques écaillées

Les images sont tout d'abord extraites des séquences vidéo (figure II-8 (a)) avec un échantillonnage de 10 img/ min puis elles sont traitées par l'algorithme. Après mise au bon format de l'image, la zone d'intérêt est extraite. Celle-ci correspond à la surface de l'échantillon à laquelle un cadre de 1,5 mm est retiré sur toute la périphérie afin d'exclure de l'analyse l'écaillage résultant des effets de bord (figure II-8 (b)).

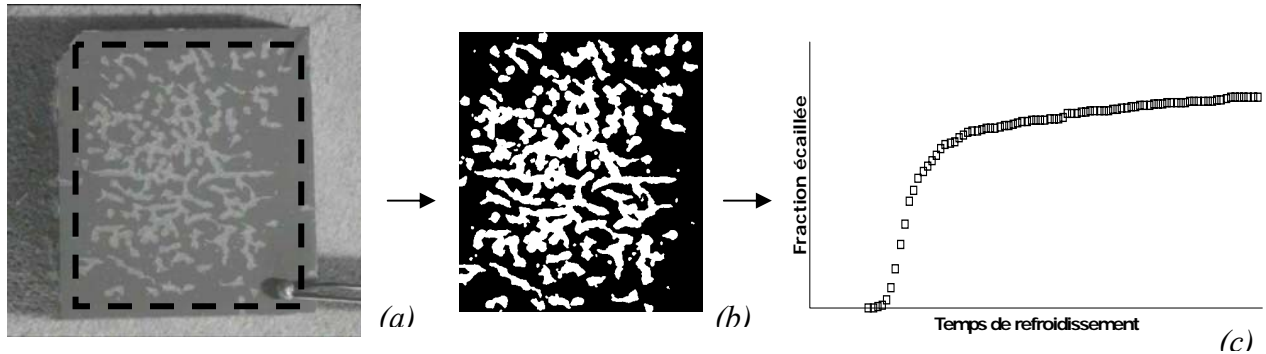


Figure II- 8: Les différentes étapes de l'algorithme de calcul des fractions écaillées

Initialement composée de niveaux de gris, l'image est binarisée en noir et blanc ce qui a pour effet de séparer les zones non écaillées des zones écaillées. Cette opération est réalisée par une fonction de filtrage qui sépare les zones de contraste différent. Un calcul mathématique est ensuite fait afin de déterminer la fraction écaillée de l'échantillon. L'exécution de cet algorithme sur une série d'images permet de tracer la cinétique d'oxydation de l'échantillon. Celui-ci donne la fraction écaillée en fonction du temps de refroidissement (Figure II- 8 (c)).

### Etude morphologique

Cette étude consiste à caractériser la taille et la forme des écailles. Comme pour le calcul des fractions surfaciques écaillées, l'extraction des images est la première opération réalisée (1 img/sec). Elles sont ensuite traitées afin d'isoler la zone d'intérêt puis binarisées.

Une opération arithmétique (soustraction des deux images) est ensuite réalisée. Elle permet d'obtenir, pour chaque image, les nouvelles écailles qui sont apparues par rapport à l'image précédente. Cette opération est illustrée sur la figure II-9.

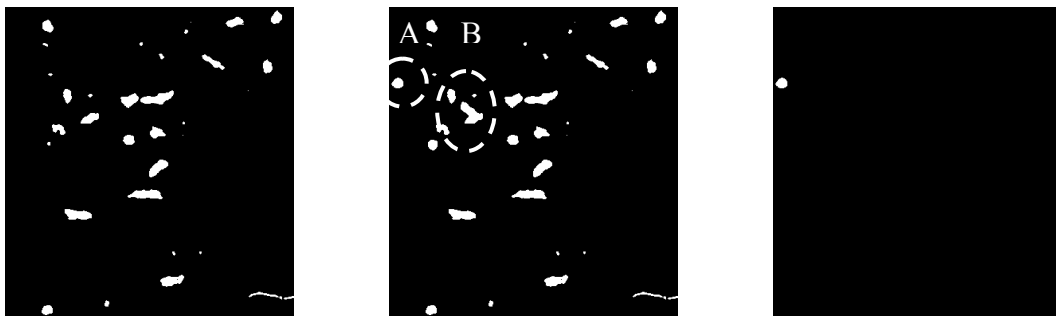


Figure II- 9: Images binaires illustrant la méthode utilisée pour l'analyse morphologique des écailles

La première image illustre la surface de l'échantillon à l'instant  $t$  et la seconde à l'instant  $t+1$  sec. Deux écailles, entourées en traits pointillés et référencées A et B, sont apparues dans le laps de temps séparant les deux images.

La troisième image, issue d'une opération mathématique, donne les nouvelles écailles par soustraction des deux autres images. Une fonction spéciale permet de sélectionner seulement les écailles « isolées », c'est-à-dire les zones écaillées entièrement entourées par de l'oxyde, ce qui est le cas seulement de l'écaille référencée A. L'écaille B, a un bord en commun avec une écaille apparue précédemment. On peut donc imaginer que les paramètres géométriques de l'écaille B ont été influencés par cette autre écaille. Il a ainsi été décidé de ne tenir compte que des écailles « isolées ».

A partir de l'image 3, divers paramètres relatifs à la géométrie des écailles sont calculés. Le premier d'entre eux est la taille des écailles. Connaissant les dimensions de l'échantillon et en utilisant une opération de calibration, la taille des écailles est directement calculée par le logiciel. De la même manière, deux autres paramètres permettant de caractériser la morphologie des écailles sont déterminés: la circularité et l'élongation. Ces paramètres sont des coefficients sans dimension variant entre 0 et 1.

La circularité (appelée  $C(x)$ ) est un indice qui traduit l'écart du périmètre de l'écaille avec un disque parfait (contour lisse). Si l'écaille est parfaitement circulaire,  $C(x)=1$ . En revanche, si l'écaille présente des contours très irréguliers, alors la valeur de  $C(x)$  se rapprochera de 0.

L'élongation (appelée  $R(x)$ ) est un indice calculé à partir de la longueur et de la largeur des écailles. Pour une écaille parfaitement circulaire, ou  $L=l$ ,  $R(x)$  sera égal à 0. Plus la différence entre  $L$  et  $l$  est grande, plus la valeur de  $R(x)$  est élevée.

Après avoir présenté les échantillons et les méthodes de caractérisations, nous allons maintenant présenter dans le chapitre suivant la conception, le montage et la mise au point du moyen d'essai d'oxydation sous gradient thermique.

---

---

## Chapitre III

Conception et développement  
d'un banc d'oxydation cyclique pour l'étude  
vidéométrique de l'écaillage  
sous gradient thermique





<b>1 Etat de l'art</b>	<b>81</b>
<b>1.1 Bilan sur les moyens et méthodes d'essai disponibles</b>	<b>81</b>
<b>1.2 Intérêts d'un moyen d'essai complémentaire</b>	<b>82</b>
1.2.1 Intérêt thermique	82
1.2.2 Intérêt des méthodes de suivi <i>in-situ</i>	83
<b>2 Expression du besoin</b>	<b>84</b>
<b>2.1 Aspect thermique</b>	<b>84</b>
2.1.1 Four	84
2.1.2 Porte-échantillons	84
<b>2.2 Aspect métrologie</b>	<b>85</b>
2.2.1 Vidéométrie	85
2.2.2 Température	85
2.2.3 Masse	85
<b>2.3 Fonctionnement</b>	<b>86</b>
2.3.1 Automatisation	86
2.3.2 Sécurité	86
<b>3 Conception</b>	<b>87</b>
<b>3.1 Principe de fonctionnement</b>	<b>87</b>
<b>3.2 Four</b>	<b>88</b>
3.2.1 Choix de la technologie	88
3.2.2 Choix de l'élément chauffant	89
3.2.3 Conception du bâti de l'élément chauffant	90
<b>3.3 Porte-échantillons</b>	<b>91</b>
3.3.1 Principe de fonctionnement	91
3.3.2 Etude numérique	92
3.3.3 Etude expérimentale	96
3.3.4 Dessin final	98
<b>3.4 Choix de moyens de mesure</b>	<b>102</b>
3.4.1 Capture des images	102
3.4.2 Mesure des températures	103
3.4.3 Masse	109
<b>3.5 Autres éléments</b>	<b>109</b>
3.5.1 Construction générale	109
3.5.2 Gestion du moyen d'essai	110
<b>3.6 Performances</b>	<b>111</b>
3.6.1 Performances thermiques	111
3.6.2 Performances optiques	117
<b>4 Bilan</b>	<b>122</b>



De nombreux laboratoires réalisent des travaux de caractérisation de l'endommagement par écaillage de revêtements de type barrière thermique ou de couches d'oxyde présentes sur des superalliages [27 (Goswami)]. Cependant, les effets des gradients thermiques auxquels sont soumis ces matériaux en service ne sont que très rarement étudiés. De plus, l'éventail des méthodes d'investigation *in-situ* de l'endommagement par écaillage est assez restreint. Suite à ce constat, il a été décidé dans le cadre de ma thèse de concevoir et de développer un nouveau dispositif expérimental d'oxydation permettant de réaliser des essais en imposant un gradient thermique dans les échantillons tout en ayant un suivi *in-situ* des phénomènes d'écaillage.

Dans ce chapitre, un bilan des méthodes d'essai et de caractérisation existantes est tout d'abord présenté, suivi des détails concernant le cahier des charges et la conception du dispositif expérimental. Les performances sont ensuite décrites et des perspectives d'évolutions possibles sont enfin proposées

## 1 Etat de l'art

### 1.1 Bilan sur les moyens et méthodes d'essai disponibles

Dans le chapitre I, les différentes méthodes d'essai et de caractérisation utilisées pour les tests des systèmes métal/oxyde et métal/TBC ont été décrites. L'oxydation est le plus souvent réalisée de manière cyclique afin de simuler les conditions d'utilisation des matériaux les plus courantes. Ces essais, réalisés majoritairement dans des fours à résistances, ne permettent pas de générer un gradient thermique au travers des échantillons. D'autres méthodes, utilisant un laser [53 (Delmas)], une torche acétylène [47 (Mao)], une torche plasma [45 (Wigren), 46 (Miller)] ou certains moyens d'essais expérimentaux [48 (Fry)] offrent cependant la possibilité d'imposer, de manière plus ou moins précise et contrôlée, un gradient thermique se rapprochant ainsi des conditions subies en réalité.

Le suivi *in-situ* permet de connaître en continu l'évolution de l'endommagement des échantillons durant les essais. C'est un procédé de caractérisation très intéressant en comparaison des techniques *ex-situ* qui ne donnent qu'un résultat global, traduisant l'état du système en la fin d'écaillage et qui est donc de ce fait difficilement corrélable avec le temps ou la température. Le suivi *in-situ* est réalisé seulement lors d'une minorité d'études. Le plus souvent c'est la thermogravimétrie [7 (Fritscher), 64 (Evans)], ou plus récemment la thermogravimétrie cyclique [66 (Monceau), 67 (Sureau), 68 (Vande Put)] qui est utilisée. La mesure en continu de la masse des échantillons lors des différentes phases des cycles permet de renseigner sur l'évolution de l'endommagement. Au cours d'un essai, la prise de masse indique l'oxydation de l'échantillon tandis que la perte de masse traduit l'écaillage. Cependant, il est impossible de dire exactement comment se produit l'écaillage : taille des écailles, localisation, zones endommagées,... De la même manière, il est impossible, ou difficile de détecter la fissuration d'un revêtement si cela n'entraîne pas un changement de masse.

Une autre méthode d'investigation *in-situ* est l'émission acoustique, où l'étude des émissions sonores des échantillons indique l'évolution de l'endommagement en surface ou en profondeur. L'intensité des pics sonores permet d'estimer le niveau d'endommagement à chaque émission. Cependant cette méthode donne des résultats globaux pour un échantillon et

il est ainsi impossible de localiser les zones écaillées. De plus, il est difficile de dire à quoi correspond un pic (écaillage, fissuration, endommagement interfacial,...).

Les méthodes de caractérisation *ex-situ* peuvent être classées en deux catégories : les méthodes de contrôle non destructif (CND) et les méthodes de contrôle destructif (CD). Les méthodes CND ont l'avantage de pouvoir être utilisées pendant la campagne d'essai, entre deux cycles ou même pendant les cycles. Parmi ces méthodes, on retrouve couramment la thermographie infrarouge. Plutôt facile et rapide à mettre en œuvre, cette méthode permet d'observer les endommagements à l'interface sous-couche/TGO ou TGO/barrière thermique. L'analyse des images des échantillons prises après les essais permet, elle, d'analyser l'endommagement en surface. D'autres méthodes, plus récentes, comme la piezospectroscopie et la spectroscopie d'impédance électrochimique permettent respectivement de connaître l'état de contrainte dans l'échantillon et le niveau d'endommagement des différentes couches.

Les méthodes non CND (Contrôle Non Destructif) usuelles telles que les analyses MEB, MET, DRX,...permettent de caractériser plus finement les endommagements mais seulement à la fin des campagnes d'essais car une découpe des échantillons est alors nécessaire.

## 1.2 Intérêts d'un moyen d'essai complémentaire

### 1.2.1 Intérêt thermique

Comme cela a déjà été évoqué dans le chapitre I, la présence du gradient thermique lors des essais sur les systèmes métal/oxyde et surtout sur les systèmes métal/TBC peut avoir une importance non négligeable sur les états de contrainte dans le système multimatériaux et donc sur l'endommagement en surface. Prenons l'exemple d'une aube de turbine revêtue d'une barrière thermique EB-PVD de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (figure III-1). En service, la température des gaz en surface est d'environ 1150-1200°C [27 (Stöver)] alors que le cœur de la pièce est maintenu à 950 °C grâce au système de refroidissement interne. Dans ces conditions, la température à l'interface TBC/sous couche est autour de 1000°C.

	En service	Essais de référence	Obiectif
T surface	1150°C	1150°C	1150→1300°C
T interface	1000°C	1150°C	950→1200°C
T coeur	950°C	1150°C	950→1150°C

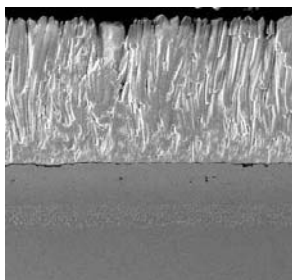


Figure III- 1: Répartition des températures dans le système métal/TBC

Lors des essais de référence réalisés selon des protocoles standards adoptés par les laboratoires académiques et industriels, la température est homogène dans les échantillons. Une température de 1150°C est classiquement choisie, ce qui permet d'obtenir un endommagement en un nombre de cycles raisonnable (100 à 600). En effet, à cette température, la couche d'oxyde développée sur la sous couche atteint beaucoup plus rapidement son épaisseur critique, facteur majeur de l'écaillage des barrières thermiques. Lors de ces essais, le substrat en superalliage est maintenu à une température supérieure à celle atteinte en utilisation normale. On peut donc imaginer que celui-ci relaxe les contraintes présentes dans les échantillons influençant ainsi leur endommagement.

Devant ce constat, il paraît intéressant de réaliser des essais en imposant un gradient thermique dans l'échantillon afin d'étudier son influence sur la durée de vie des barrières thermiques. Les conditions thermiques seraient telles que la température à l'interface permettrait un endommagement en un nombre de cycle raisonnable, mais le substrat serait maintenu à une température proche de celle atteinte en service.

Il a donc été décidé de se doter d'un moyen d'essai capable de recréer ces conditions thermiques particulières permettant ainsi d'étudier l'influence de la présence de ce gradient thermique (réalisation d'essai avec et sans gradient thermique). **La valeur de ce dernier devra être parfaitement contrôlable et ajustable à tout moment pendant les essais. Ce moyen d'essai devra être capable de réaliser des essais en oxydation isotherme et aussi et surtout en condition cyclique.**

### 1.2.2 Intérêt des méthodes de suivi *in-situ*

Suivre *in-situ* l'évolution de l'endommagement des échantillons est un atout indéniable. Fort de l'expérience des techniques vidéo et du traitement d'images développé au laboratoire, il a été décidé d'adapter cette technique à l'étude de l'écaillage. Un suivi dynamique des phénomènes d'écaillage est réalisé en filmant les échantillons lors des phases de refroidissement, phases pendant lesquelles se produit l'écaillage. Après analyse, les séquences vidéo, donnent accès à des informations difficiles à obtenir avec des méthodes plus classiques. Il est cependant intéressant de rappeler que cette méthode de suivi permet d'obtenir divers paramètres tels que les cinétiques d'écaillage, les échelles de temps des phénomènes d'endommagement, la localisation des zones d'amorçage et d'écaillage et les différents mécanismes de dégradation de surface pourront être finement étudiés.

## 2 Expression du besoin

L'écriture du cahier des charges est la première étape du projet. Il permet de définir au mieux les besoins et les contraintes afin de choisir les solutions les plus adaptées. Les paramètres de coût, de délais et de performances doivent être parfaitement définis, analysés et pondérés, ce qui permettra d'aboutir à la fabrication d'un moyen d'essai répondant au cahier des charges et donc aux besoins.

Les différents points du cahier des charges peuvent être regroupé en trois catégories traitant des aspects « thermiques », des aspects « métrologie » et enfin des aspects plus généraux liés notamment au fonctionnement et à la sécurité de mise en œuvre.

### 2.1 Aspect thermique

#### 2.1.1 Four

C'est un des éléments clé du moyen d'essai. La température maximale est fixée à 1350 °C afin de pouvoir caractériser une large gamme de matériaux dans des conditions extrêmes. En palier chaud, le système de régulation doit maintenir la température avec un écart inférieur à 1% par rapport à la consigne et il doit permettre de contrôler les rampes de montée et de descente en température. La vitesse de chauffage à pleine puissance doit être au minimum de 5 °C/sec pour les essais sans gradient thermique et de 1,5 °C/sec pour les essais avec gradient thermique. Cela se traduit pour ces derniers, par l'atteinte des températures désirées en moins de 15 minutes. L'atmosphère (gaz et pression) est celle du laboratoire.

La durée de vie du ou des éléments chauffants doit être au minimum de 5000 h. Les barrières thermiques nécessitant parfois de nombreux cycles pour générer leur endommagement [28 (Stöver)], il est indispensable de se doter d'un four permettant de réaliser plusieurs campagnes d'essais avec un maximum de fiabilité. L'enceinte du four est de taille réduite afin qu'elle soit la plus homogène possible en température. La carcasse du four doit être conçue de telle manière que tout risque de brûlure du ou des opérateurs soit impossible.

#### 2.1.2 Porte-échantillons

Le porte-échantillons est l'autre pièce maîtresse du moyen d'essai. Il doit permettre de générer le gradient thermique requis dans les échantillons durant les phases d'oxydation et de refroidissement. L'intensité de ce gradient doit être ajustable dans une plage allant d'une valeur nulle (absence de gradient) à un minimum de 200 °C dans une barrière EB-PVD de 200 µm d'épaisseur (valeur atteinte en service). Le porte-échantillons doit s'adapter à plusieurs types d'échantillons, et ce, par une simple manipulation. Les échantillons pourront différer par leur forme (disque ou rectangle et formes plus complexes telles que des profils concave ou convexe afin de tester des échantillons dont la géométrie est proche de celle des aubes de turbine) et leurs dimensions. Une zone utile de forme circulaire de 80 mm a été retenue pour la fabrication du porte-échantillons. Ceci permet de loger 4 échantillons de 25 mm de diamètre, ou 5 échantillons carrés de 20 mm de côté par exemple. Le porte-

échantillons doit supporter une température de 1350 °C et permettre, le cas échéant, un refroidissement à la vitesse de 10 °C/sec lors des essais en condition isotherme et de 2 °C/sec lors des essais avec gradient thermique.

## **2.2 Aspect métrologie**

### **2.2.1 Vidéométrie**

Une caméra numérique est utilisée pour la capture des séquences vidéo car cette technologie offre de nombreux avantages. En effet, le pilotage par ordinateur permet une grande souplesse d'utilisation, de nombreux paramètres étant réglables. Le stockage et la gestion des données est simple et l'extraction et le traitement des images sont rapides. La résolution est au minimum de 1000\*1000 pixels afin de pouvoir observer de manière convenable des détails de la surface des échantillons.

L'objectif doit permettre l'observation de l'ensemble des échantillons présents sur le porte-échantillons, mais il doit aussi pouvoir être focalisé sur une zone de taille plus réduite afin d'examiner en détail les mécanismes mis en jeu.

Le cas échéant, le moyen d'essai doit pouvoir être instrumenté avec une caméra infrarouge ou une caméra rapide dans le cas de campagnes d'essais temporaires destinées à observer les mécanismes d'endommagement de manière différente et complémentaire.

Un système d'éclairage permet une observation optimale des échantillons par la camera. Deux sources lumineuses sont nécessaires. L'une positionnée à la verticale des échantillons, utilisable lors les observations « classiques », l'autre projetant de la lumière rasante pour mettre en évidence par un effet d'ombrage les éventuels reliefs à la surface des échantillons liés par exemple à la formation de cloques (phénomène de buckling).

### **2.2.2 Température**

Il est nécessaire de mesurer et d'enregistrer tout au long des cycles (lors du chauffage et du refroidissement) la température des faces supérieures et inférieures des échantillons. La précision de mesures doit être inférieure à 1% sur la plage 800-1300 °C ( $\Delta T$  d'environ 10 °C).

### **2.2.3 Masse**

Pouvoir mesurer la variation de masse des échantillons générée par le cumul des cycles thermiques offre la possibilité d'obtenir des informations complémentaires importantes sur l'endommagement des échantillons. Pour cela, il a été nécessaire de se doter d'une balance dont la précision sera de 0,1 mg, ce qui pour une barrière thermique de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur permet de mesurer la perte d'une écaille de 0,31  $\text{mm}^2$ .



## **2.3 Fonctionnement**

### **2.3.1 Automatisation**

Le pilote étant destiné à réaliser de longues campagnes d'essais, il est nécessaire de garantir un fonctionnement entièrement automatisé. Chauffage, refroidissement, déclenchement des prises de vue, enregistrement des températures, opérations nécessaires à la réalisation des cycles, doivent être gérés par un automate. Plusieurs dizaines ou centaines de cycles sont ainsi réalisables sans intervention humaine, ce qui permet un fonctionnement 24h/24 et 7j/7 et un gain évident de temps pour effectuer une campagne d'essai.

Le fonctionnement et la reproductibilité des cycles doivent être les plus fiables possible. Il est nécessaire que tous les paramètres, tels que les différentes températures, les temps de chauffage et de refroidissement soient identiques pour tous les cycles d'une campagne.

### **2.3.2 Sécurité**

Des mesures doivent être prises pour garantir une sécurité totale en détectant tout incident survenant sur le moyen d'essai et en réagissant de manière appropriée. Le four doit être parfaitement isolé. La température de sa carcasse ne doit pas excéder 50 °C afin de protéger les personnes et les instruments de mesures situés aux alentours. Les conduites diverses de fluide de refroidissement sont isolées du four par des tôles métalliques afin d'éviter la formation de vapeur en cas de fuite. Le fluide utilisé doit être impérativement ininflammable. Sa température est mesurée en plusieurs points du ou des circuits. En cas de dépassement d'une valeur choisie, le système devra s'arrêter. Un thermocouple mesure la température d'ambiance autour du moyen d'essai afin de détecter toute élévation anormale qui traduirait un dysfonctionnement. Un ou plusieurs thermocouples mesurent également la température du porte-échantillons afin de détecter un échauffement anormal. Dans ces deux situations, le dépassement des valeurs seuil entraîne un arrêt immédiat du système. Tout élément mécanique en mouvement est protégé par un carter et reste inaccessible pour les utilisateurs.

A partir du cahier des charges fonctionnel précisément défini, et des besoins exprimés, la deuxième étape du développement est la conception du moyen d'essai. En s'appuyant sur les données énoncées plus haut, il s'agit de choisir les solutions techniques les mieux adaptées pour chaque composant du moyen d'essai.

## 3 Conception

La phase de conception concerne dans un premier temps le choix du principe de fonctionnement et de l'agencement général du moyen d'essai. Le choix ou la conception des différents composants est réalisé dans un second temps.

### 3.1 Principe de fonctionnement

Le choix du principe de fonctionnement définit l'architecture générale du moyen d'essai et la manière dont sont agencés les différents éléments. Plusieurs solutions avec des concepts de base très différents ont d'abord été envisagées et analysées. Finalement, le choix s'est porté sur la solution schématisée à la figure III-2.

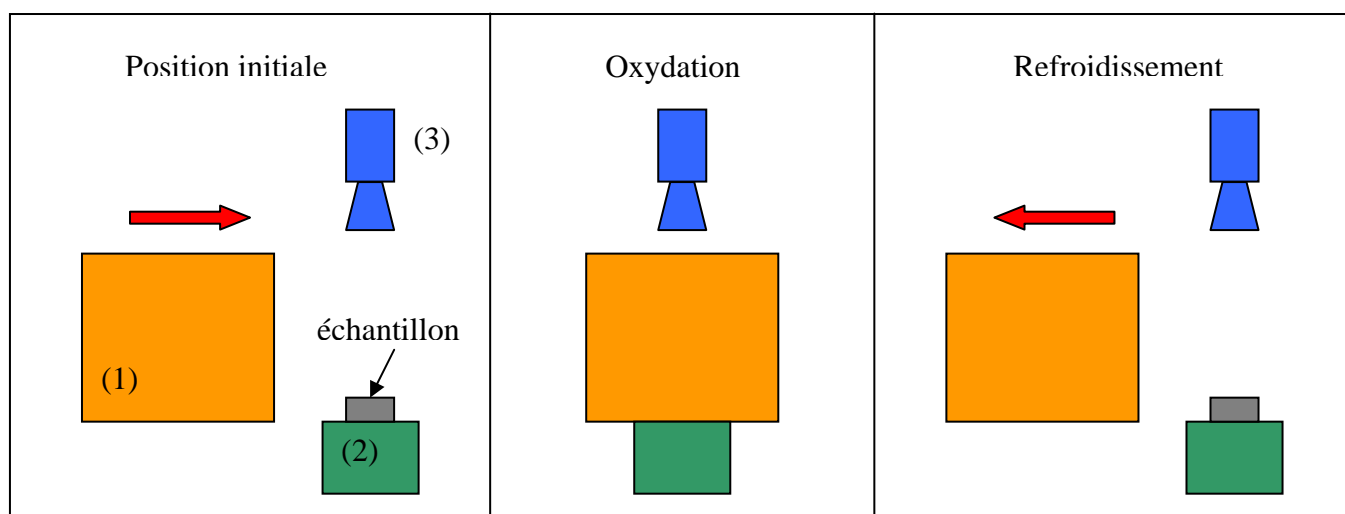


Figure III- 2: Principe de fonctionnement

Le système est composé d'un four à fond ouvert (1), d'un porte-échantillons (2) et d'une caméra (3). L'originalité du concept vient du fait que l'ensemble porte-échantillons/caméra reste fixe alors que le four est mobile (four navette). Celui-ci vient se positionner sur le porte-échantillons pour réaliser les phases d'oxydation et se retire pour générer le refroidissement des échantillons laissant ainsi l'accès à la caméra qui filme les phases d'endommagement éventuel. L'avantage principal de ce type de fonctionnement réside dans le fait que le porte échantillon et la caméra restent tous les deux fixes et n'ont aucun mouvement l'un par rapport à l'autre. Cela permet de conserver une mise au point et un positionnement parfait tout au long d'une campagne d'essai ce qui favorise l'obtention de séquences vidéo de qualité optimale.

Le schéma de la figure III-3 décrit le séquençage des opérations pour un cycle. Cet enchaînement d'opération est répété autant de fois qu'il est nécessaire pour réaliser le nombre de cycles souhaité.

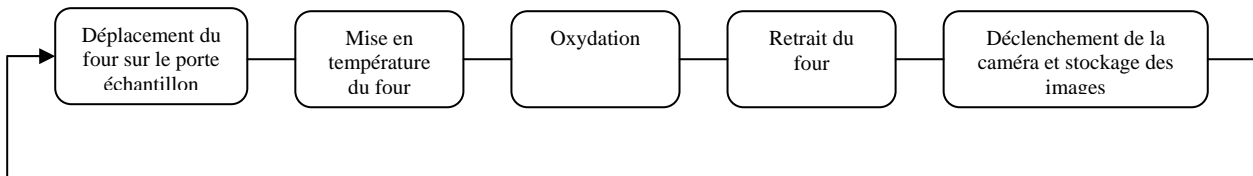


Figure III- 3: Séquençement des opérations du moyen d'essai pour réaliser un cycle

Le four est tout d'abord dans la position initiale. Il subit un premier mouvement vertical de faible amplitude puis se déplace horizontalement jusqu'à la verticale du porte-échantillons. Ensuite le four se positionne sur ce dernier par un mouvement descendant de faible amplitude (phase d'oxydation). Le cycle d'oxydation commence alors avec la montée en température suivie du palier à haute température. Lorsque la durée programmée à haute température est atteinte, le four se retire, laissant ainsi les échantillons refroidir. La caméra est alors déclenchée et la prise de vue débute.

## 3.2 Four

### 3.2.1 Choix de la technologie

L'étape de conception du four débute par le choix de la technologie de chauffage. Quatre techniques relativement différentes peuvent être envisagées:

- four à lampes, ou autre moyen rayonnant (chauffage par IR),
- four à brûleur,
- four résistif,
- four à induction.

La solution de chauffage par induction, malgré ses nombreux avantages, ne peut pas être envisagée pour la réalisation du four. En effet, elle permet seulement le chauffage de matériaux métalliques. En conséquence, dans le cas des barrières thermiques, seul le substrat en superalliage serait chauffé. La céramique serait seulement chauffée par conduction de la chaleur provenant du substrat. Nous souhaitons éviter cette situation qui n'est pas celle qui prévaut pour les pièces en service. De plus, les systèmes à induction sont encombrants et ils peuvent générer des bruits électromagnétiques susceptibles de perturber les instruments de mesures.

Les fours à brûleur sont très intéressants pour les essais sur les barrières thermiques car ils permettent de recréer en laboratoire l'environnement chimique auquel sont soumises les pièces en service. Cependant ce type de moyen de chauffage ne convient pas à l'étude des systèmes métal/oxyde. De plus, l'utilisation d'un tel four entraîne la mise en place de systèmes de sécurité très complexes et une surveillance accrue ce qui est peu compatible avec l'automatisation complète du moyen qui doit travailler sur de longue période de temps. De plus, avec l'utilisation de brûleur, il est plus difficile de faire varier la température du four.

Les fours à lampes représentent une bonne solution. Ils permettent un chauffage très rapide, ont très peu d'inertie thermique et leur système de régulation est relativement simple. Avantage supplémentaire : ce type de four à un coût de revient plutôt bas. Cependant, la fiabilité et la durée de vie des lampes sont trop faibles de notre point de vue. De plus, les températures maximales atteintes par les fours à lampes est de l'ordre de 1200°C, ce qui est

inférieur à la température requise pour certaines de nos applications. Cette solution n'a donc pas été retenue.

Les fours résistifs sont d'une technologie très simple. Ils sont fiables, leur durée de vie est importante, leur encombrement peut être très réduit et ils sont d'un coût raisonnable. Ce type de moyen de chauffage est parfaitement adapté à une utilisation sur un système entièrement automatisé. De plus, ces fours nécessitent des systèmes de régulation simples et peu onéreux. Cette solution rassemble beaucoup d'avantages en comparaison des autres. Elle a par conséquent été adoptée.

### 3.2.2 Choix de l'élément chauffant

Il existe de nombreux fabricants de fours résistifs qui proposent des gammes très larges. Les produits de ces gammes diffèrent essentiellement par la taille, la forme, la puissance et les performances. Cependant, en raison de problèmes d'intégration du four (taille, forme et moyen de fixation) et de mise en place des différents instruments, il est plus judicieux dans notre cas de concevoir et fabriquer un four dans lequel serait intégré un élément chauffant standard (résistance). La carcasse extérieure a été spécialement dessinée pour s'adapter au reste du moyen d'essai et les emplacements des instruments ont été prévus par avance.

Le choix de l'élément chauffant s'est porté vers un produit de taille réduite fabriqué par la société Kanthal. Initialement conçu pour l'industrie électronique, cet élément est constitué d'une résistance en MoSi de 2 mm de diamètre, maintenue par de petites épingles sur un socle en céramique. Ce socle sert aussi d'isolant thermique. Il est protégé par une enveloppe en acier inoxydable sur laquelle sont soudées trois pattes permettant la fixation de l'élément sur un bâti (figure III-4).

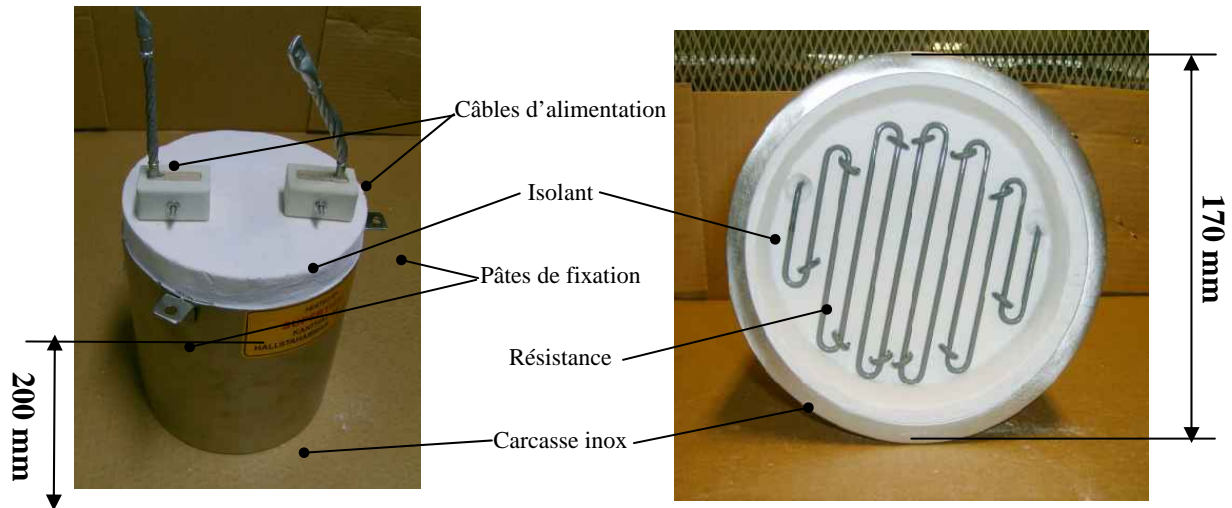


Figure III- 4: Elément chauffant choisi pour fabriquer le four

Le diamètre extérieur de cet élément est de 170 mm pour une hauteur totale de 200 mm. Le diamètre au niveau de la résistance est de 130 mm. La puissance est de 3150 W ce qui permet d'atteindre aisément une température de 1600 °C (donnée constructeur).

### 3.2.3 Conception du bâti de l'élément chauffant

Afin de permettre le montage de l'élément chauffant sur le moyen d'essai, ce dernier doit être inséré dans un bâti. Avant de le concevoir, il est nécessaire de faire un essai de l'élément chauffant afin de déterminer le champ de températures atteintes sur la surface de la carcasse en inox. Dans un premier temps, des thermocouples K ont été soudés en plusieurs points de la carcasse (figure III-5 (a)). L'élément chauffant a ensuite été installé sur un montage composé de briques réfractaires et a été alimenté via un transformateur et un gradateur. Un thermocouple a également été placé à 20 mm de la résistance, ce qui a permis d'avoir un premier aperçu des performances.

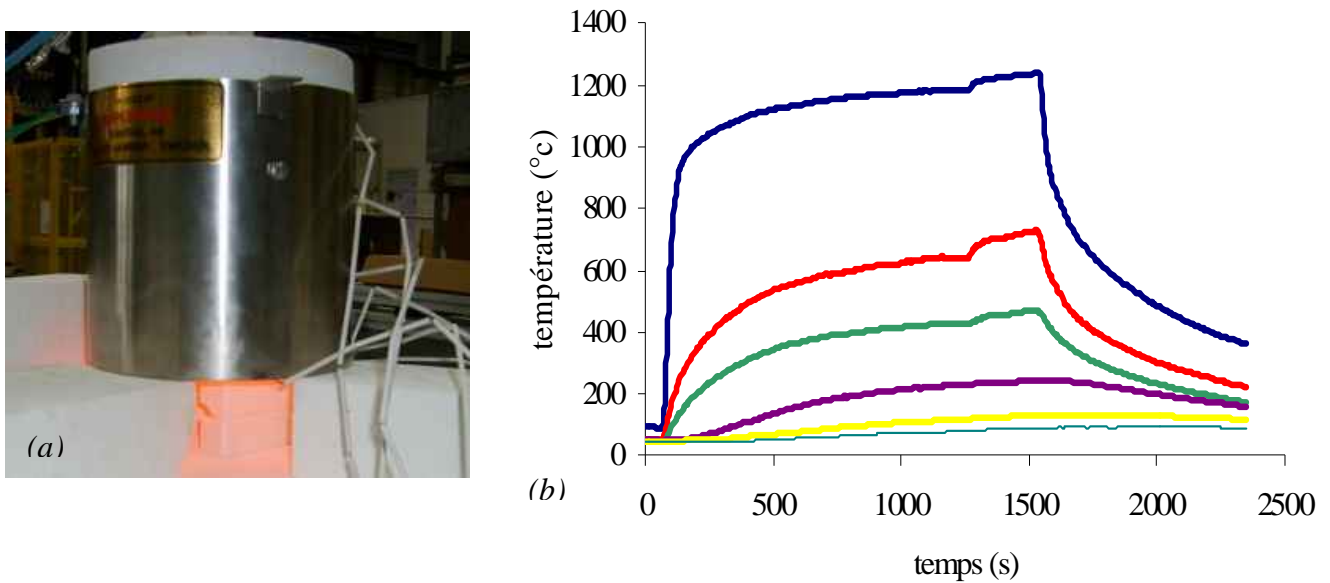
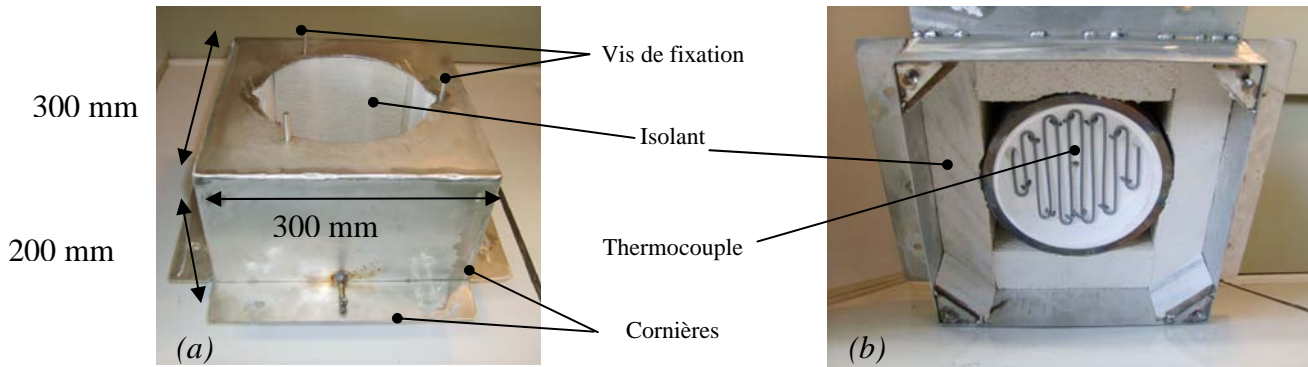


Figure III- 5: (a) Elément chauffant en configuration de test (b) Evolution des températures en différents points de l'élément chauffant

L'élément chauffant a été programmé à 80% de sa puissance maximale. Les températures se sont stabilisées aux environs de 1300 secondes (figure III-5 (b)). La courbe bleue, représentant la température à 20 mm de la résistance, atteint 1200 °C, ce qui laisse présager qu'il va être possible d'atteindre la température demandée dans le cahier des charges, soit 1350 °C. En effet, ici l'espace chauffé n'est pas clos (espace entre les briques), mais sur le moyen d'essai la résistance chauffera une petite cavité fermée. Ainsi la température devrait être supérieure à celle atteinte dans ce premier test. Les autres courbes du graphe représentent les températures de la carcasse inox. Le point le plus chaud (600 °C) est situé sur une zone proche de la résistance. Plus on s'éloigne de la résistance, moins la température est élevée, ainsi la température de la partie haute de la carcasse est environ de 70 °C

A partir des résultats précédents, il a été possible de concevoir le bâti de maintien de l'élément chauffant. Celui-ci doit principalement permettre l'intégration de l'élément chauffant sur le moyen d'essai, mais aussi réaliser une isolation thermique et servir de support aux thermocouples de contrôle et de régulation. La solution retenue est un ensemble mécano-soudé en tôle inox de 2 mm d'épaisseur (figure III-6). De forme cubique, le bâti est percé sur

sa face supérieure pour pouvoir insérer l'élément chauffant. Le fond est ouvert, il sera fermé dans un second temps par une plaque en matériau isolant qui sera percée au diamètre du porte-échantillons. La fixation et le réglage en hauteur de l'élément chauffant sont réalisés par l'intermédiaire de trois vis. Des cornières placées sur les côtés du bâti permettent sa fixation sur le reste du moyen d'essai. L'isolation est réalisée par des plaques isolantes de 50 mm d'épaisseur. Un thermocouple de type S traverse verticalement l'élément chauffant pour aboutir à 2 mm de la résistance afin de surveiller sa température



*Figure III- 6: Bâti du four*

*(a) Vue dessus sans l'élément chauffant*

*(b) Vue de dessous avec l'élément chauffant*

### **3.3 Porte-échantillons**

C'est un des éléments principaux du moyen d'essai car celui-ci doit permettre d'imposer le gradient thermique souhaité au travers des échantillons lors des phases d'oxydation. La conception de ce composant a nécessité plusieurs étapes. Dans un premier temps, un principe de fonctionnement a été retenu, puis des études numériques et expérimentales ont été menées afin de vérifier la faisabilité et valider la solution technique. Enfin, le porte-échantillons a été dessiné en s'appuyant sur les résultats obtenus avec les études expérimentales et numériques.

#### **3.3.1 Principe de fonctionnement**

Le rôle du porte-échantillons est d'imposer un différentiel de température entre la surface supérieure (chauffé par le four) et la surface inférieure des échantillons. La solution envisagée est d'équiper la partie inférieure du porte-échantillons d'un échangeur thermique afin d'absorber le flux thermique (figure III-7). Un gradient thermique est ainsi généré dans tout le porte-échantillons mais également dans les échantillons.

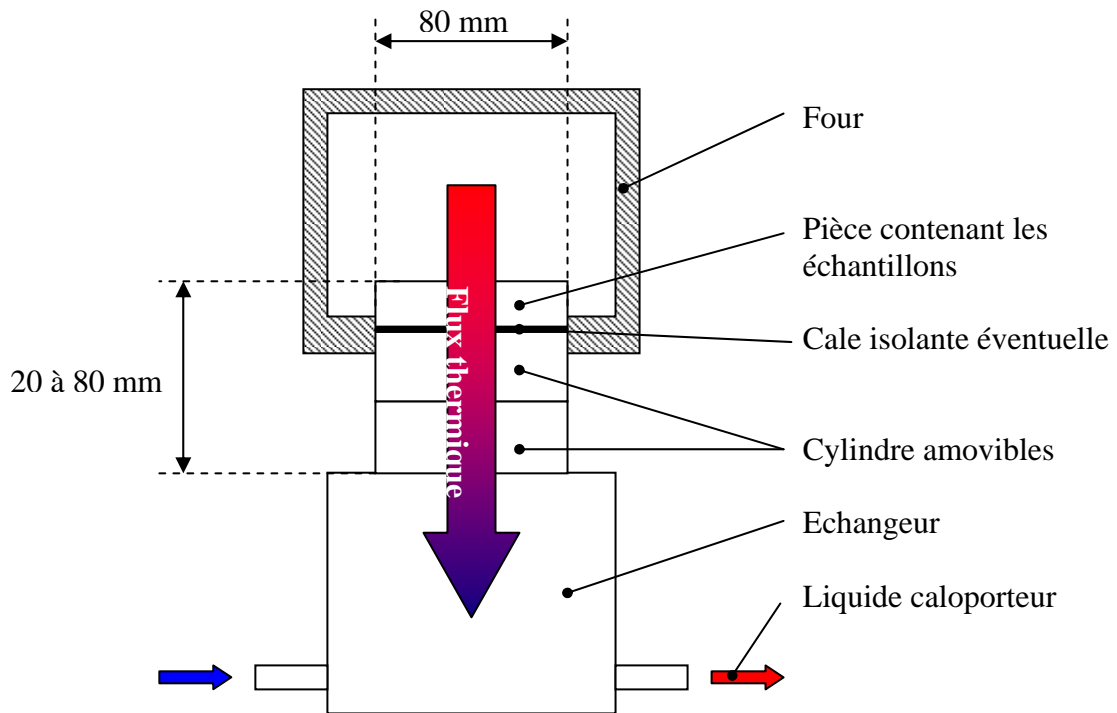


Figure III- 7: Principe du porte-échantillons

Le porte-échantillons peut être décomposé en deux parties. L'échangeur, dans la partie inférieure, qui reste à basse température ( $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et qui a pour fonction d'éliminer les calories. Il est constitué d'une cavité offrant une grande surface dans laquelle circule un liquide caloporteur. Ce liquide est refroidi par un cryostat présent sur le moyen d'essai. La partie supérieure, qui travaille à haute température ( $250\text{-}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), est destinée à accueillir les échantillons. Elle est constituée de plusieurs pièces cylindriques empilées les unes sur les autres ce qui permet de faire varier la hauteur du porte-échantillons et donc agir sur ses propriétés thermiques. Le dernier cylindre, celui qui est positionné dans le four lors des phases d'oxydation, a des empreintes de la forme des échantillons à recevoir. Il peut être remplacé par un autre ayant des formes d'empreintes différentes. Le porte-échantillons est ainsi très modulaire en offrant la possibilité de s'adapter à une multitude d'échantillons. Il est possible de faire varier la valeur du gradient thermique en agissant sur deux paramètres : le nombre de cylindres empilés au niveau de la partie supérieure (et donc la hauteur de la partie supérieure du porte-échantillons) et la présence ou non de cales isolantes entre les cylindres de la partie supérieure afin d'abaisser localement le flux thermique.

### 3.3.2 Etude numérique

Afin de valider la solution technique citée dans le paragraphe précédent et faire une estimation du dimensionnement du porte-échantillons, des simulations numériques ont été réalisées à l'aide du logiciel COMSOL<sup>®</sup>. C'est un logiciel utilisant la méthode des éléments finis (MEF) permettant de traiter des problèmes multi physiques et tout particulièrement les aspects thermiques.

La valeur du gradient de température dans la barrière thermique a été mesurée pour plusieurs hauteurs du porte-échantillons.

Le porte-échantillons a alors été représenté par un cylindre au sommet duquel est disposé un échantillon (figure III- 8). La base du cylindre étant maintenue à la température du liquide caloporteur et le sommet à celle du four. Le coté du porte-échantillons a été considéré thermiquement isolé (surface adiabatique).

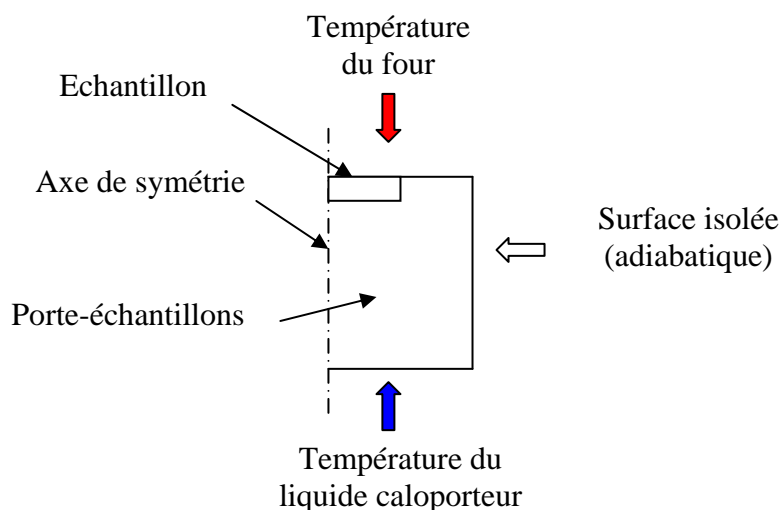


Figure III- 8: Représentation du porte-échantillons lors des simulations numériques

#### Matériaux utilisés

Le tableau III-1 donne le type des matériaux utilisés ainsi que les caractéristiques physiques nécessaires aux calculs. Un superalliage base nickel de type Inconel 625 a été choisi pour réaliser le porte-échantillons car ce matériau a les performances requises pour supporter les conditions thermiques sévères imposées par le moyen d'essai. L'échantillon est constitué d'un substrat de 2 mm d'épaisseur et 20 mm de diamètre en Hastelloy X. Le type de revêtement utilisé ainsi que son épaisseur étant variable suivant les cas étudiés, ces paramètres seront précisés par la suite. Les évolutions en fonction de la température des valeurs de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique ont été prises en compte.

	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Conductivité thermique (W/m-K)	Capacité calorifique
IN 625	8440 à 20 °C	9,8/20 °C et 21,3/600 °C	429/20 °C et 560/600°C
Hastelloy X	8022 à 20 °C	9,1/20 °C et 27,4/927 °C	486/20°C et 858/1093°C
TBC EB -PVD	5900 à 20 °C	1,8/20 °C et 1,4/1000 °C	400-500

Tableau III- 1: Propriétés physiques des matériaux utilisés pour les calculs

#### Conditions aux limites et maillage

Tous les calculs ont été réalisés en régime stationnaire en tenant compte uniquement des échanges par conduction. La face inférieure du porte-échantillons a été maintenue à la température de 30 °C, représentative de la température du liquide caloporteur. La face supérieure, représentative de celle du four, est imposée à 1000 ou 1250 °C suivant les cas. Le coté du porte-échantillons a été considéré adiabatique. L'évolution des caractéristiques thermiques des matériaux avec la température est prise en compte lors des calculs.

Après l'étape de maillage automatique, un affinement manuel a été nécessaire pour obtenir des résultats plus précis en ajoutant des éléments dans les zones principales d'intérêt qui sont la barrière thermique et son interface avec le substrat.



### Résultats

Ce premier calcul avait pour but de valider la solution technique de réalisation du porte-échantillons. Pour cela, l'évolution de la valeur du gradient thermique dans l'épaisseur de la barrière en fonction de la hauteur du porte-échantillons a été évaluée. Quatre cas ont été traités avec des hauteurs du porte-échantillons de 20, 30, 40 et 50 mm. L'épaisseur de la barrière, de type EB-PVD, était 200  $\mu\text{m}$  et la température à sa surface était de 1250  $^{\circ}\text{C}$ . La figure III-9 illustre la répartition des températures obtenues dans le cas où la hauteur du porte-échantillons est de 30 mm.

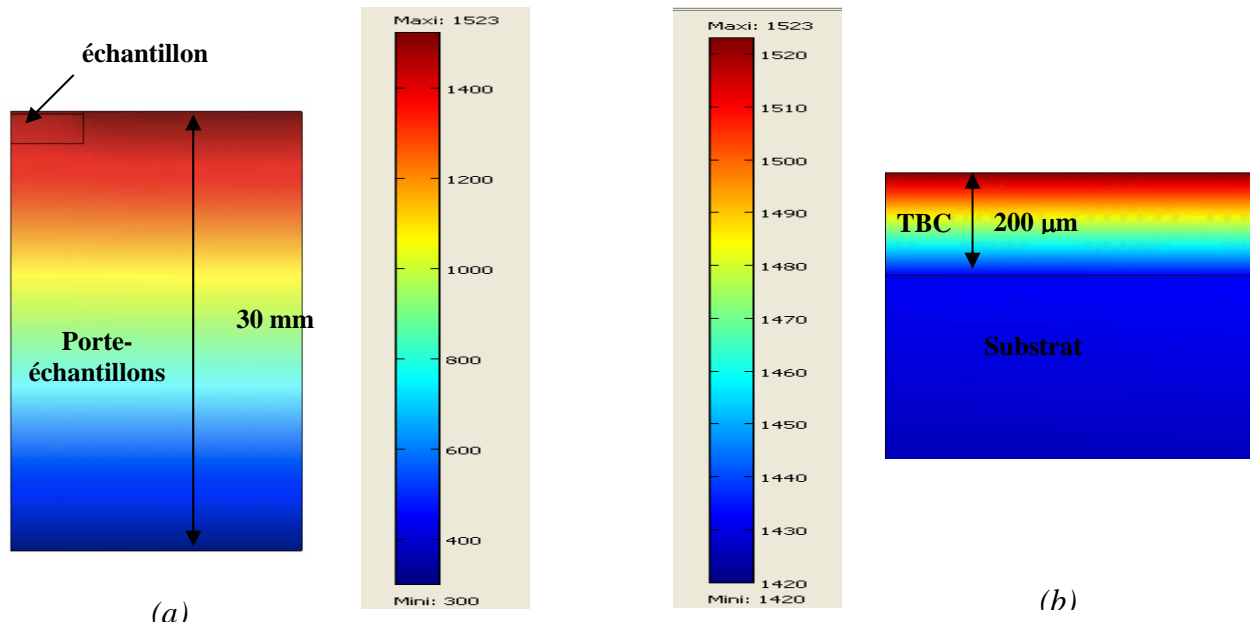


Figure III- 9: (a) Répartition des températures dans le porte-échantillons (b) grossissement de l'échantillon

Le gradient thermique a été calculé pour les quatre cas étudiés et les valeurs ont été reportées sur le tableau III-2.

Hauteur du porte-échantillons (mm)	Gradient thermique ( $^{\circ}\text{C}$ )
20	110
30	92
40	75
50	62

Tableau III- 2: Valeurs du gradient thermique en fonction de la hauteur du porte-échantillons

Il est tout d'abord intéressant de noter que le principe de fonctionnement du porte-échantillons semble être une solution convenable pour créer un gradient dans la barrière thermique puisque dans tous les cas on peut observer la présence d'une différence de température entre la surface de la barrière et son interface avec le substrat. Comme cela était prévisible, le gradient le plus important (110  $^{\circ}\text{C}$ ) a été obtenu pour la hauteur la plus faible (20 mm). Pour la conception finale du porte-échantillons, il conviendra donc, tout en tenant

compte des contraintes technologiques de réalisation, d'avoir une hauteur la plus petite possible afin d'avoir la capacité d'imposer des gradients dont la valeur est proche de celle obtenue en service (100-150 °C).

Il faut cependant souligner le fait que les résultats présentés ici sont uniquement valables pour une barrière donnée et que le changement du type de revêtement (EB-PVD ou APS) et/ou de son épaisseur entraînera une évolution du gradient thermique obtenu.

Afin d'illustrer cela, une seconde étude a été menée. Le but était de mettre en évidence l'évolution du gradient thermique avec le type de barrière et de son épaisseur. Le graphe de la figure III-10 (a) présente tout d'abord l'influence du type de revêtement. Les quatre courbes correspondent respectivement aux profils de température dans la section des échantillons dont les revêtements sont :

- en zircone massive (cas non représentatif de revêtement employé mais donné ici à titre de comparaison),
- réalisé par EB-PVD,
- réalisé par APS haute densité,
- APS faible densité.

Tous ces revêtements font 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et sont déposés sur un substrat en Hastelloy (figure II-3 (a)) de 2 mm d'épaisseur. Le modèle employé lors des calculs était celui présenté sur la figure III-8 avec une hauteur du porte-échantillons de 40 mm et une température en surface de 1000 °C.

La figure III-10 (b) illustre l'influence de l'épaisseur du revêtement sur la valeur du gradient thermique. Les sept courbes représentent ici aussi les profils de température dans la section des échantillons dont le revêtement de type EB-PVD fait 100, 170, 200, 500, 750, 1000 et 1500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le modèle employé lors des calculs était également celui présenté sur la figure III-8 avec une hauteur du porte-échantillons de 40 mm et une température en surface de 1200 °C.

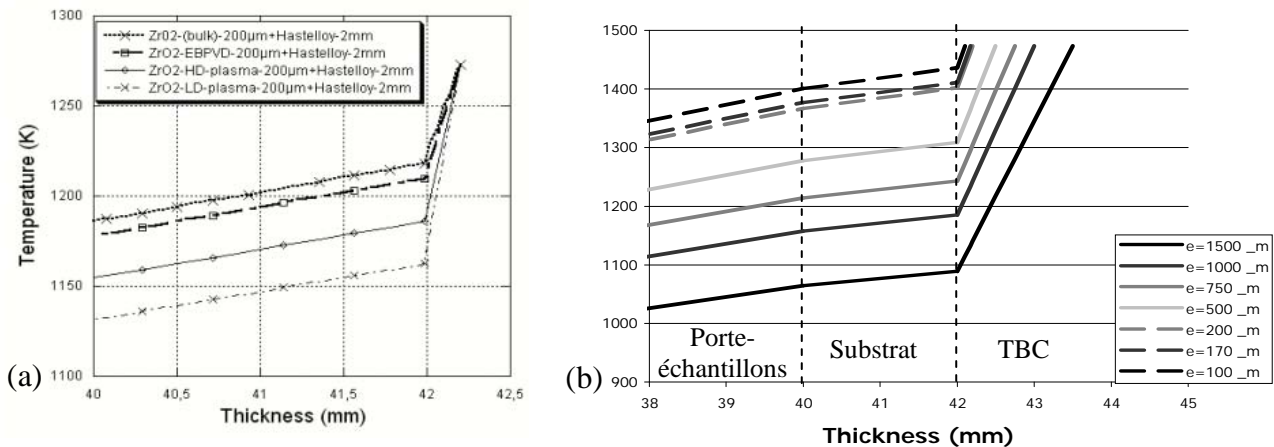


Figure III- 10: (a) Evolution du gradient thermique en fonction du type de revêtement

(b) Evolution du gradient thermique en fonction de l'épaisseur du revêtement

Pour des conditions thermiques identiques, on remarque que le type de revêtement à une forte influence sur la valeur du gradient thermique (figure III-10 (a)). Celui-ci est pratiquement deux fois plus important dans le cas du revêtement APS faible densité que pour le revêtement EP-PVD. Cela s'explique la morphologie particulière et le caractère très isolant

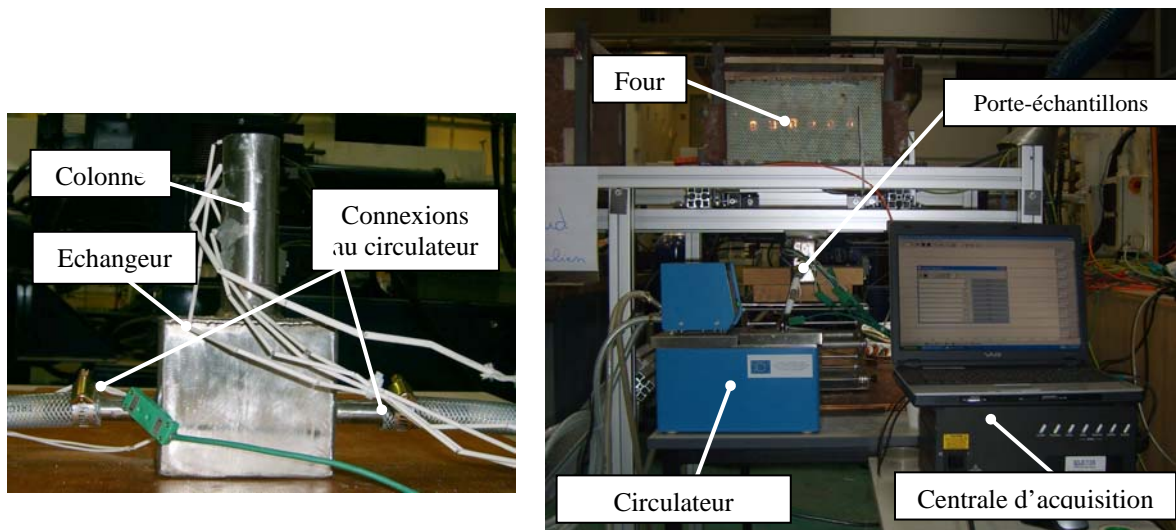
de la zircone déposée par le procédé APS. Le revêtement EB-PVD, étant donnée sa morphologie colonnaire donnant de très bonne caractéristiques mécaniques, est moins performant au niveau thermique. La valeur du gradient thermique, pour un même type de revêtement et dans des conditions similaires, est fortement dépendante de l'épaisseur de la barrière.

Les résultats obtenus dans cette étude numérique ont permis de valider le concept de base du porte-échantillons. Il s'avère en effet qu'il est possible de générer un gradient de température d'une valeur maximale d'environ 110 °C dans l'épaisseur de la barrière thermique.

L'étape suivante était de fabriquer une maquette relativement simple mais néanmoins représentative du porte-échantillons final. Le but étant de valider par l'expérimental la possibilité de générer le gradient thermique et de faire une évaluation la quantité de calories à éliminer par le système de refroidissement du porte-échantillons afin de pourvoir le dimensionner.

### 3.3.3 Etude expérimentale

Cette étude est destinée à appuyer les résultats numériques des simulations présentées au paragraphe précédent et valider définitivement le principe de fonctionnement du porte-échantillons. Pour cela un porte-échantillons simple en acier mécano-soudé a été fabriqué, équipé de thermocouples et testé dans des conditions proches de celles que subira le porte-échantillons lors des essais réels. Tout comme le sera le porte-échantillons final, la maquette est constituée d'un échangeur refroidi par une circulation d'eau et d'une colonne réglable en hauteur à l'extrémité de laquelle est positionné un échantillon (figure III-11). Six thermocouples reliés à une centrale d'acquisition et répartis sur les points importants du porte-échantillons et deux positionnés au niveau de l'échantillon (dessus et dessous) constitué d'un parallélépipède en PM2000 de 6 mm d'épaisseur ont permis de suivre l'évolution des températures pendant les tests.



L'échangeur était relié à un circulateur en boucle fermée qui pompe de l'eau contenue dans une cuve d'une capacité de 5 litres dont le refroidissement s'effectue par convection naturelle. L'élévation de la température de l'eau pendant les tests a permis une bonne estimation du flux de chaleur à dissiper et, en conséquence, de dimensionner l'échangeur thermique qui a été associé au moyen d'essai. Certains tests ont été effectués en reliant l'échangeur du porte-échantillons directement au réseau d'eau du laboratoire afin d'avoir une température constante du liquide caloporteur (environ 20 °C). Le four utilisé pour les tests est un four IR disponible au laboratoire fonctionnant avec six lampes de 1 kW commandées par des gradateurs. Un perçage a été effectué dans la plaque isolante constituant le fond du four afin de pouvoir y introduire le porte-échantillons.

Huit tests, dont les configurations sont données dans le tableau III-3, ont été réalisés durant la campagne d'essai. Les quatre paramètres qui ont été modifiés sont la température du four, la hauteur de la colonne, le type de refroidissement et la durée de l'essai (comprenant la mise en température, le palier isotherme et le refroidissement).

Tests	1	2	3	4	5	6	7	8
Température du four (°C)	1000	1200	1000	1200	1200	1200	1200	1200
Hauteur de la colonne (mm)	70	70	40	40	70	40	40	70
Refroidissement	circulateur	circulateur	circulateur	circulateur	réseau eau	réseau eau	circulateur	circulateur
Durée (min)	120	120	120	120	120	120	480	480

Tableau III- 3: Différentes configurations étudiées lors des essais préliminaires

Lors des tests, un gradient de température de faible valeur a été observé dans l'échantillon. La faible valeur de ce gradient s'explique par le caractère conducteur du PM2000 ( $\lambda \approx 25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à 1000 °C). Un gradient de température était bien évidemment présent dans tout le porte-échantillons, le haut de la colonne étant porté à la température du four et l'échangeur à celle du liquide caloporteur (entre 20 et 80 °C). La température du four, la hauteur de la colonne et la température du liquide caloporteur permettent d'agir sur l'intensité du gradient. Pour une température de four donnée, la hauteur de la colonne a une grande influence sur le gradient mais aussi sur l'évolution des températures pendant le chauffage et le refroidissement. Plus la colonne est haute, plus il y a de matière et un effet d'inertie thermique se produit, allongeant les temps de mise en température et de refroidissement. Le gradient, quant à lui, est diminué.

L'estimation des calories dissipées par le liquide caloporteur a été faite en réalisant des tests d'une durée de 480 min. Les cinq litres d'eau du circulateur ont alors atteint des températures de 65 °C et 95 °C pour les hauteurs de colonne de 70 et 40 mm. L'estimation de la puissance évacuée par le liquide caloporteur dans le cas le plus sévère (95 °C) est faite par le calcul suivant :

$$P = \frac{M.C_p \Delta T}{\Delta t} = 55 \text{ W} \quad \text{Equation III- 1}$$

où

- $P$  est la puissance,
- $M$  la masse d'eau,
- $C_p$  la chaleur spécifique,
- $\Delta t$  est la durée de l'essai,
- $\Delta T$  est la différence de température entre l'instant initial et l'instant final.

Ce résultat nous a renseigné sur la puissance à éliminer par le système de refroidissement du liquide caloporteur. La valeur calculée a indiquée qu'un système de refroidissement de puissance modérée est suffisant pour assurer le maintien du liquide caloporteur à une température convenable (environ 30 °C).

Le travail réalisé lors des études numériques et expérimentales a permis de valider la solution technique pour la réalisation du porte-échantillons. Les résultats montrent qu'il est possible de réaliser un porte-échantillons permettant d'imposer et d'ajuster un gradient thermique. Il faut maintenant réaliser le dessin technique et choisir le(s) matériau(x) avec le(s)quel(s) le fabriquer.

### **3.3.4 Dessin final**

La conception finale du porte-échantillons peut être divisée en deux parties indépendantes correspondant aux deux éléments principaux : l'échangeur et la colonne. Il faut tout d'abord faire un choix des matériaux qui constitueront ces éléments. Ils ne requièrent pas les mêmes exigences et ne doivent donc pas être traités de la même manière. Cependant, la nécessité d'avoir une bonne conduction thermique pour obtenir de bonnes performances requiert l'utilisation de matériaux métalliques. La conception même des éléments comporte deux étapes : une première phase est destinée à définir les formes générales des éléments et une seconde phase destinée à affiner le choix en tenant compte de la définition des détails.

#### Echangeur

D'après les calculs numériques et les essais expérimentaux avec la maquette du porte-échantillons, il s'avère que la température la plus élevée au niveau de l'échangeur sera d'environ 200°C. L'acier utilisé devra être soudable, ne pas être corrodé par le liquide caloporteur tout en ayant une conductivité thermique la plus élevée possible. Le choix s'est donc porté sur un acier inoxydable de type 316L. Facilement soudable, très résistant à la corrosion, cet acier a une conductivité thermique de 13,5 W/m-K à 20 °C et de 16,2 W/m-K à 100 °C. Le dessin de la figure III-12 montre une vue 3D en coupe de l'échangeur.

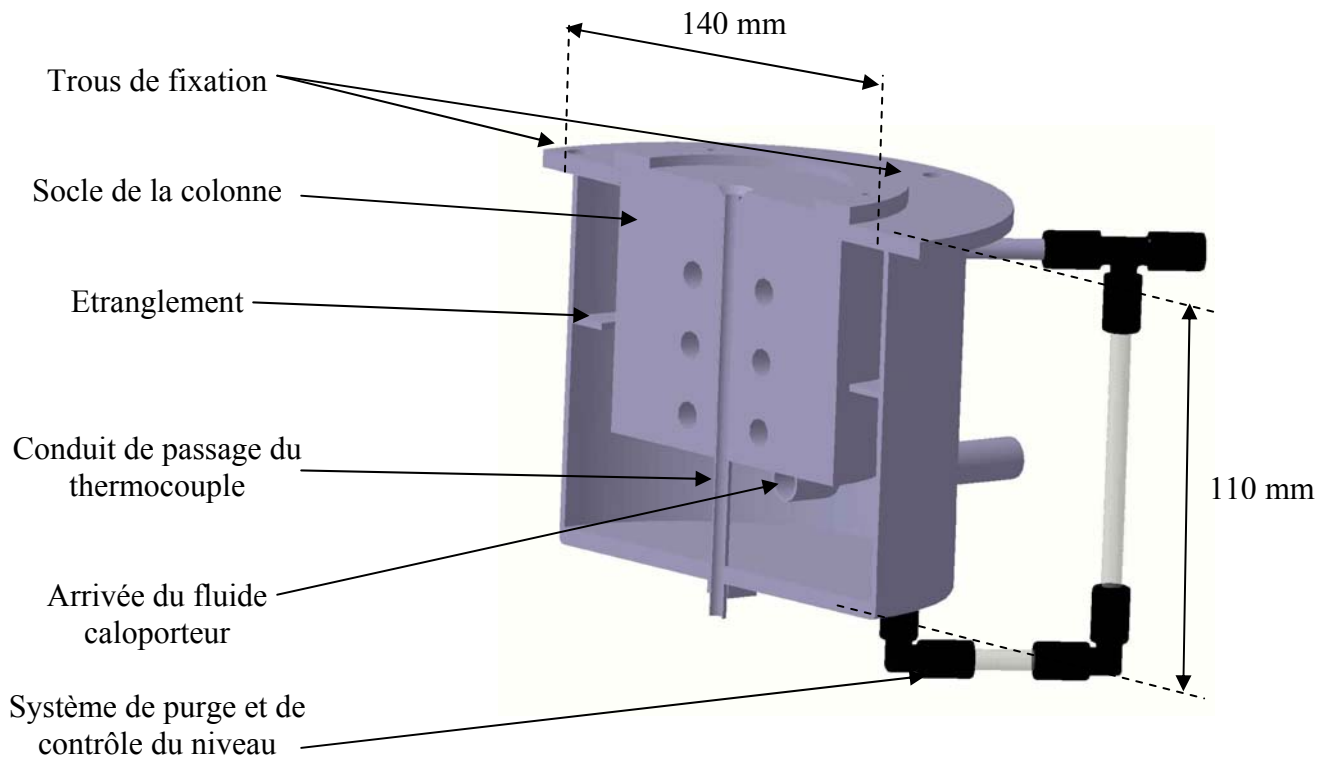


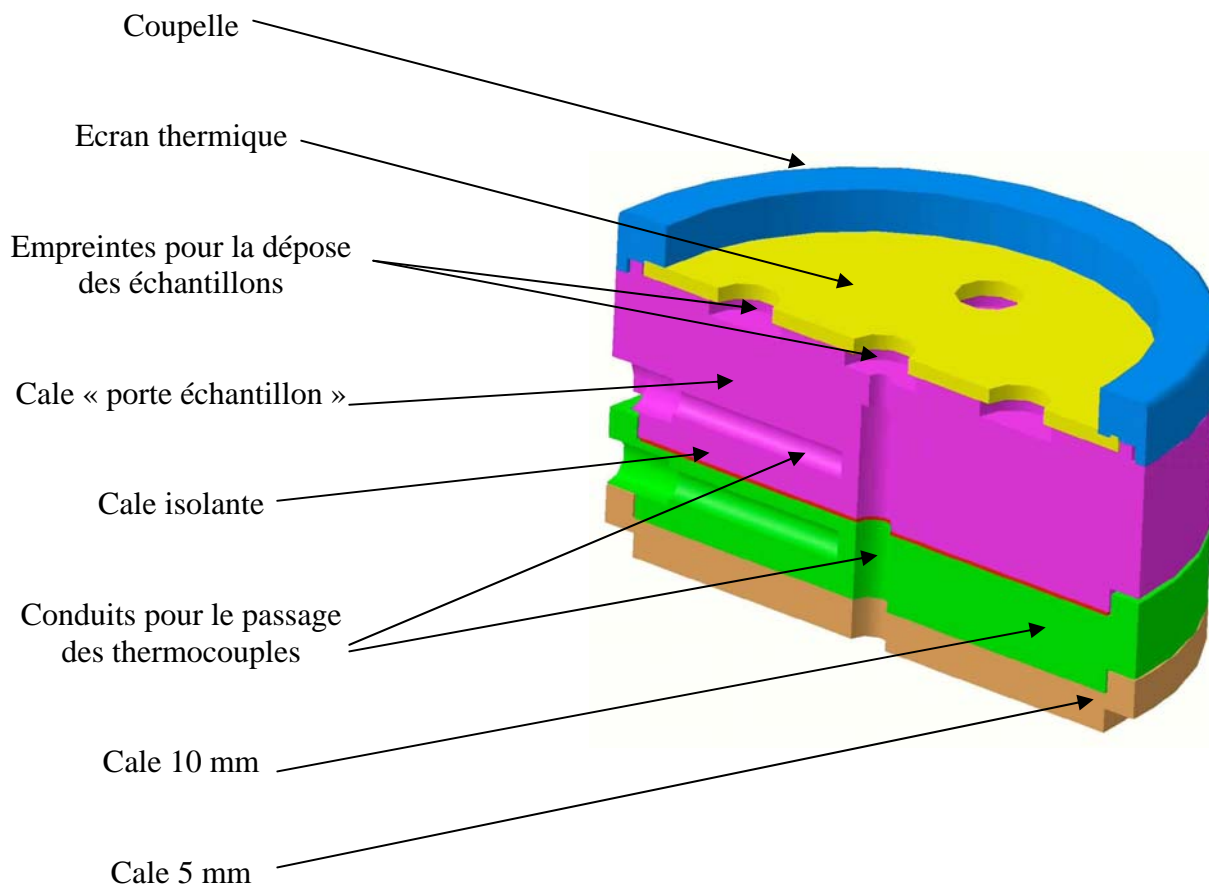
Figure III- 12: Vue en coupe de l'échangeur thermique du porte-échantillons

Celui-ci est constitué d'un cylindre de 140 mm de diamètre fermé des deux cotés. Le socle sur lequel vient reposer la colonne se prolonge dans ce cylindre. Sa base est percée de six trous, afin de maximiser les surfaces d'échange. L'arrivée du liquide caloporteur se fait en bas du cylindre et la sortie en haut avec un décalage angulaire de  $180^\circ$  ce qui permet de garantir un bon remplissage de l'échangeur. A mi-hauteur du cylindre, un étranglement vient forcer le passage du liquide caloporteur pour le conduire près du socle de la colonne (dans le but d'augmenter l'efficacité). Un conduit traverse de part en part l'échangeur au niveau de son axe central afin de pouvoir y introduire le thermocouple de mesure de la température de la face inférieure de l'échantillon. Celui-ci est gainé par des perles en céramique afin d'éviter qu'il ne rentre en contact avec le porte-échantillon ce qui aurait pour effet de fausser les mesures. Un système constitué de tuyaux en polyéthylène transparent placé sur le côté réalise une purge automatique, tout en permettant, à tout moment, de contrôler le bon remplissage de l'échangeur. Le porte-échantillon est fixé sur le reste du moyen d'essai par l'intermédiaire de quatre trous taraudés M8 situés sur la partie supérieure.

### Colonne

Le haut de la colonne devra résister à une température de  $1350^\circ\text{C}$  sans s'oxyder de manière trop importante. Etant donné le niveau presque nul des contraintes mécaniques, aucune exigence n'est requise à ce niveau. Cependant, il faut un matériau facilement usinable et ayant une bonne conductivité thermique (environ  $20\text{-}30\text{ W/m-K}$  à chaud). C'est finalement de l'inconel 625 qui a été choisi. Ce superalliage base nickel conserve de bonnes caractéristiques mécaniques jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$  et peut être utilisé à plus haute température si, comme dans notre application, les contraintes mécaniques sont faibles. Sa conductivité thermique est  $9,8\text{ W/m-K}$  à  $20^\circ\text{C}$  et de  $25\text{ W/m-K}$  à  $1000^\circ\text{C}$ . La colonne, de section

circulaire de diamètre 80 mm est constituée de plusieurs éléments appelés « cales » qui s'emboîtent les uns dans les autres permettant d'ajuster la hauteur et donc d'agir sur la valeur du gradient thermique (figure III-13).



*Figure III- 13: Vue en coupe de la partie supérieure du porte-échantillons (la colonne)*

Ces cales sont faites pour s'emboîter dans le socle de l'échangeur. Des cales de plusieurs épaisseurs ont été fabriquées (5, 10, 20 mm) afin d'avoir une large gamme de réglages. Pour les cales de 10 et 20 mm, un thermocouple inséré par un perçage transversal mesure la température près de l'axe central. La cale « porte échantillon » fait 20 mm d'épaisseur et est amovible car elle est simplement posée sur les autres cales. Il y a une cale pour chaque type d'échantillon à tester car des empreintes aux formes et dimensions exactes des échantillons sont usinées sur la face supérieure. Toutes les cales sont percées au niveau de leur axe central afin de laisser passer le thermocouple mesurant la température de la face inférieure de l'échantillon. Un écran thermique en cordiérite (céramique poreuse) est utilisé, le cas échéant, pour masquer les bords non revêtus des échantillons et éviter une conduction directe du flux de chaleur dans le substrat. Une coupelle en inconel 625 maintient l'écran thermique en place.

La photo de la figure III-14 ci-dessus montre le porte-échantillons après fabrication. On retrouve l'échangeur avec l'entrée et la sortie du fluide caloporteur et une partie du système de purge. La colonne est ici constituée d'une cale de 5 mm, de la cale « porte échantillon », de l'écran thermique et de la coupelle.



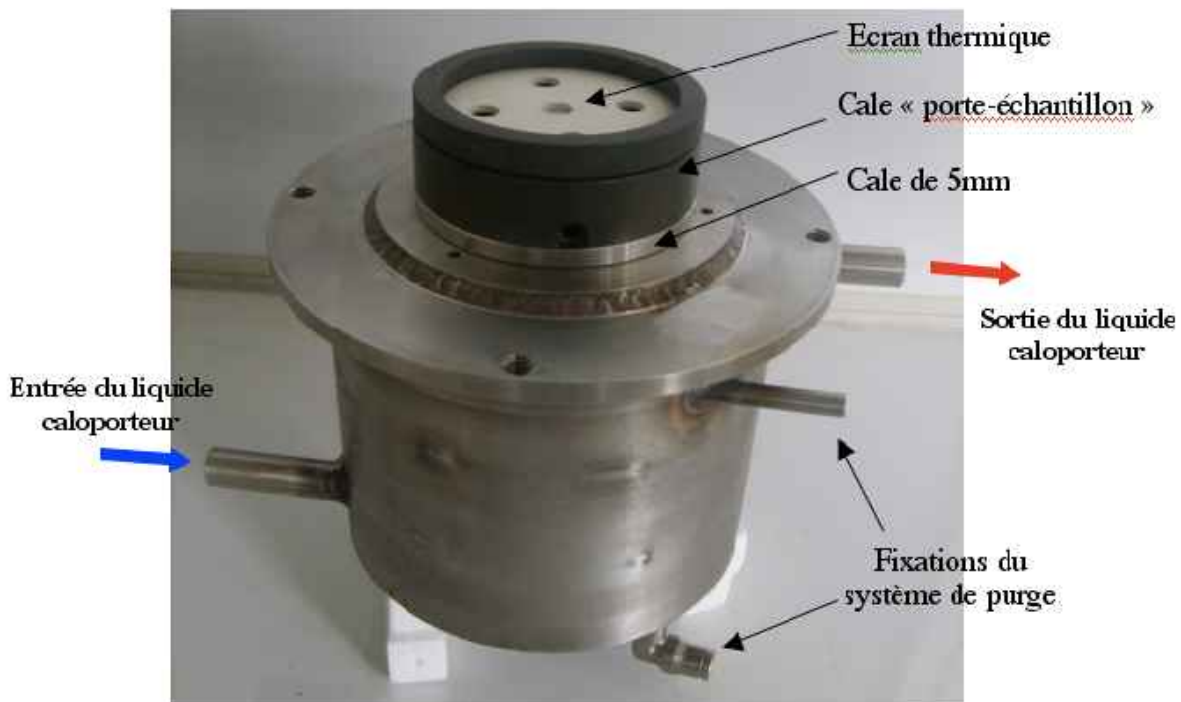


Figure III- 14: Vue globale du porte-échantillons

#### Système de refroidissement

Le système de refroidissement est indispensable au bon fonctionnement du porte-échantillons car il permet d'absorber un flux de chaleur dans l'échangeur. Les études numérique et expérimentale ont montré que pendant le régime stationnaire, la circulation d'un liquide caloporteur maintenu à une température d'environ 30 °C était suffisante pour engendrer les gradients souhaités. Une variation de +/- 5 °C par rapport à cette température pendant les essais a été retenue comme une valeur acceptable afin de garantir un gradient stable. Le système de refroidissement comporte une cuve de 50 litres de liquide caloporteur. Celui-ci est acheminé jusqu'au porte-échantillons par l'intermédiaire d'une pompe à palette ayant un débit de 10 l/min. Après être passé dans l'échangeur du porte-échantillons, le liquide est conduit dans un second échangeur (eau/air) destiné à éliminer les calories absorbées dans le porte-échantillons. Ce second échangeur est constitué d'un radiateur d'une surface de 4500 cm<sup>2</sup> refroidi par convection forcée à l'aide d'un ventilateur de 300 mm de diamètre (900 m<sup>3</sup>/min).

Le liquide caloporteur utilisé dans les groupes de refroidissement est de l'eau déminéralisée. Plusieurs sécurités sont installées sur le réseau pour éviter tout problème. La cuve est équipée d'un niveau afin de détecter tout manque de liquide et des thermocouples contrôlent les températures. De plus, un débitmètre mesure en permanence le débit de liquide qui traverse le porte-échantillons afin de contrôler le bon fonctionnement de la pompe et de détecter les éventuelles fuites. Ce système de refroidissement fonctionne durant toutes les phases des cycles (chauffage, palier chaud et refroidissement).



Un second système, mis en route si l'on souhaite obtenir une rampe de descente en température plus importante, permet d'augmenter la vitesse de refroidissement des échantillons. Il est constitué de trois buses conduisant de l'air comprimé au niveau de la partie haute du porte-échantillons. Ce dernier, sous l'effet de la convection forcée, est refroidi plus rapidement. La vitesse de refroidissement est choisie, avant le lancement de la campagne d'essai, en ajustant manuellement le débit de l'air grâce à une vanne. Ensuite, lors de la réalisation des cycles, l'automate active la distribution de l'air comprimé seulement pendant la phase de refroidissement via une électrovanne.

### **3.4 Choix de moyens de mesure**

#### **3.4.1 Capture des images**

##### Caméra

La caméra est l'instrument de mesure clef du moyen d'essai car c'est elle qui permet le suivi *in-situ* des dégradations de surface, objet de l'étude. Deux technologies très différentes sont possibles (analogique et numérique), mais notre choix s'est porté vers la solution numérique étant donné les nombreux avantages qu'il procure en terme de possibilité de réglages, de résolution, de facilité de traitement des données... La résolution (nombre total de pixels) est le paramètre qui a la plus grande influence sur la qualité des images obtenues. Plus elle est importante, plus finement pourront être étudiés les détails de l'endommagement. Cependant, les limitations technologiques font que plus la résolution est importante, plus la cadence d'acquisition des images est faible. Il faut donc trouver un compromis satisfaisant entre ces deux paramètres. Un bon équilibre a été obtenu avec une caméra noir et blanc de marque AVT (Allied Vision Technologies) équipée d'un capteur 1600\*1200 pixels (résolution de 2 M Pixels) capable de capturer jusqu'à 13 images par seconde. Il est possible, en abaissant la résolution, d'augmenter la cadence au-delà de 30 images par seconde.

##### Optique

L'optique utilisée est un zoom Tamron initialement conçu pour le montage sur appareil photo mais utilisé ici en raison de sa bonne qualité et de ses possibilités de réglage. Il est monté sur la caméra à l'aide d'un adaptateur spécifique. La distance focale est réglable de 28 à 200 mm ce qui permet de filmer une petite zone de l'échantillon ou un ensemble de plusieurs échantillons.

##### Contrôle de la caméra

La caméra est paramétrée et contrôlée par un ordinateur via le logiciel Streampix<sup>®</sup>. Il est possible d'ajuster de nombreux paramètres concernant les séquences enregistrées:

- paramètres intrinsèques aux images (résolution, contrastes, gain,...),
- paramètres intrinsèques à l'enregistrement (cadence, durée,...)
- paramètres de post traitement (obtention d'un film vidéo et/ou d'une série d'image, format des vidéos et des images,...)

Le paramétrage de l'enregistrement d'une séquence vidéo est très facile et rapide car tous les paramètres cités plus haut sont pré-paramétrés au lancement du logiciel. Il faut tout d'abord choisir la résolution des images ainsi que la cadence d'acquisition. Ensuite il faut paramétrer l'enregistrement. Deux modes sont alors proposés, l'un avec un déclenchement manuel de début et de fin d'enregistrement, l'autre semi-automatique avec un déclenchement

manuel du début et un arrêt automatique au bout d'un nombre d'images donné. Dans les deux modes, il est possible de relier la caméra à un générateur externe de signaux carrés, ce qui permet de prendre une image à chaque front montant. C'est cette fonction que nous utiliserons afin de déclencher l'acquisition de la caméra lors des phases de refroidissement des échantillons seulement. Un générateur qui se met en marche lors du refroidissement et qui permettra de régler la cadence d'enregistrement est installé sur le moyen d'essai. Dans tous les cas, un fichier source est créé après l'enregistrement. On peut alors extraire la séquence complète ou un extrait, sous forme vidéo ou sous la forme d'une série d'images.

#### Eclairage

Une couronne équipée de 12 leds haute luminosité est fixée sur l'objectif afin de fournir une source lumineuse suffisante pour la caméra. Ces diodes produisent une lumière intense blanche avec un faisceau lumineux étroit. Une lampe halogène placée à côté de l'objectif offre la possibilité d'avoir un surplus de lumière si cela est nécessaire. Afin de pouvoir observer l'évolution du relief des échantillons, un support, lui aussi équipé de diodes blanches haute luminosité, est placé de telle sorte que les échantillons soient éclairés en lumière rasante.

### **3.4.2 Mesure des températures**

L'aspect thermique est un paramètre clé du moyen d'essai, de ce fait de nombreuses températures sont à mesurer pour le bon déroulement des essais. Celles-ci peuvent être classées en deux groupes : celles servant à la régulation et à la mesure sur les échantillons et celles destinées au contrôle du bon fonctionnement et à la sécurité.

#### Températures des échantillons

##### **Mesures de la température de surface pendant la phase d'oxydation**

Les deux températures mesurées sur les échantillons sont celles des faces supérieures et inférieures. La température à l'interface métal/revêtement est impossible ou très difficile à mesurer expérimentalement mais connaissant la température des deux faces, elle peut être estimée par le calcul.

La température de la face supérieure est mesurée, pendant les phases d'oxydation, avec un thermocouple de type S dont les deux fils sont soudés au chalumeau afin de former une petite boule. Celui-ci est placé à moins de 1 mm de l'échantillon afin d'éviter les interactions de contact avec le revêtement. Il permet aussi la régulation du four car la température de surface des échantillons est la température maîtresse de l'essai. Pour des raisons techniques, ce thermocouple a dû être placé dans le four mobile, il ne peut donc pas mesurer la température de surface de l'échantillon lors des phases de refroidissement.

##### **Mesure de la température de surface pendant la phase de refroidissement**

La mesure de cette température de surface sur les TBC peut être envisagée de plusieurs façons :

- Par contact : par exemple à l'aide d'un thermocouple S ou K selon la gamme thermique considérée
- Sans contact : en utilisant le rayonnement infrarouge émis par la couche de  $\text{ZrO}_2$ .

Le cas de la mesure sans contact s'avère être le plus délicat car nous sommes dans la situation où nous introduisons un problème de RTC difficilement contrôlable entre la zircone

et le capteur (métallique), surtout à chaud ainsi qu'un rapport R des effusivités thermiques  $b = (\rho\lambda Cp)^{0.5}_{ZrO2/thermocouple}$  très défavorable ( $R_{b_{Pt}/b_{ZrO2}} \sim 8$ ). L'association du problème de RTC et du problème d'effusivité thermique peut amener rapidement des erreurs de mesures de plusieurs dizaines de % sur la détermination de la température de surface des barrières thermiques par cette méthode. Pour ces différentes raisons, nous avons exploré la possibilité de faire cette mesure de température à l'aide d'un dispositif sans contact de type pyromètre infrarouge et pour cela nous avons déterminé les propriétés d'émission IR (propriétés thermo-optiques) des revêtements.

#### *Rappel sur les propriétés thermo-optiques d'un matériau soumis à un flux de rayonnement IR*

Le bilan radiatif simplifié pour un échantillon de matériau soumis à un flux de rayonnement monochromatique  $\Phi_\lambda$  se sépare en trois composantes :

- le flux réfléchi par le matériau  $\rho_\lambda \cdot \Phi_\lambda$ ,
- le flux absorbé par le matériau  $\alpha_\lambda \cdot \Phi_\lambda$
- le flux transmis par le matériau  $\tau_\lambda \cdot \Phi_\lambda$

Soit  $\Phi_\lambda = \rho_\lambda \cdot \Phi_\lambda + \alpha_\lambda \cdot \Phi_\lambda + \tau_\lambda \cdot \Phi_\lambda$  ou encore  $1 = \rho_\lambda + \alpha_\lambda + \tau_\lambda$

*Equation III- 2*

avec  $\rho_\lambda$ , la réflectivité monochromatique du matériau,  $\alpha_\lambda$  son absorptivité et  $\tau_\lambda$  sa transmittivité. De plus à l'équilibre thermique, le matériau émet autant d'énergie qu'il en reçoit, c'est à dire que  $\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda$  ou  $\varepsilon_\lambda$  est l'émissivité spectrale du matériau qui est le paramètre clef pour les mesures de température sans contact. L'ensemble des propriétés  $\alpha_\lambda$ ,  $\rho_\lambda$ ,  $\varepsilon_\lambda$ ,  $\tau_\lambda$  constitue ce que l'on appelle les propriétés thermo-optiques du milieu considéré, c'est à dire que  $\alpha_\lambda$ ,  $\rho_\lambda$ ,  $\varepsilon_\lambda$ ,  $\tau_\lambda = f(T)$ . Notons que le cas idéal correspond à  $\tau_\lambda = 0$  (matériau non transparent) et  $\rho_\lambda = 0$  (pas de réflexion), le matériau se comporte alors comme un corps noir avec  $\varepsilon_\lambda = 1$ . dans la pratique, cette condition est rarement réalisée, mais on cherchera à s'en rapprocher le plus possible afin de minimiser les grandeurs d'influence et obtenir un rapport signal sur bruit le plus élevé possible dans la mesure. Tout milieu matériel (diélectrique ou métallique) peut être caractérisé par un indice de réfraction complexe  $m_\lambda = n_\lambda - j\kappa_\lambda$  où  $n$  est l'indice classique de réfraction responsable de la déviation des rayons énergétiques et  $\kappa$  l'indice d'extinction qui permet de calculer, à l'aide des relations de l'électromagnétisme, le coefficient d'absorptivité  $A_\lambda$  du milieu qui vaut  $A_\lambda = 4\pi\kappa_\lambda/\lambda$  et le libre parcours moyen  $L_{p\lambda} = 1/A_\lambda$  [89 (Brewster)] qui caractérise l'atténuation en  $1/e$  de l'onde électromagnétique dans le milieu. Alors si l'épaisseur réelle du matériau  $E_m \gg L_{p\lambda}$ , le matériau sera assimilé à un matériau optiquement épais (le rayonnement IR sera absorbé sur une très faible épaisseur) et les propriétés optiques seront celles d'un matériau « surfacique », dans le cas inverse, on parle de matériau optiquement mince. Il est alors possible, en utilisant l'approche « couche 1D » d'épaisseur  $E_m$  baignant dans l'air [89 (Brewster)] de visualiser en fonction des paramètres  $n_\lambda$ ,  $\kappa_\lambda$  et  $E_m$  la tendance suivie par l'émissivité spectrale normale de la couche considérée, tendance qui va nous renseigner sur la région spectrale la plus adaptée pour la mesure des températures sans contact sur la surface des B.T, l'émissivité spectrale normale  $\varepsilon_{n\lambda}$  s'écrit toujours d'après [89 (Brewster)] :

$$\varepsilon_{n\lambda} = \frac{(1-\rho_\lambda) \cdot (1-\tau_\lambda)}{1-\rho_\lambda \cdot \tau_\lambda}$$

*Equation III- 3*

avec  $\tau_\lambda = e^{-\frac{4\pi k_\lambda E_m}{\lambda}}$  Equation III- 4

et  $\rho_{n\lambda} = \frac{(n_\lambda - 1)^2 + k_\lambda^2}{(n_\lambda + 1)^2 + k_\lambda^2}$  Equation III- 5

Dans le cas pratique, il faudra donc choisir une longueur d'onde ou le matériau sera optiquement épais. Dans ce cas particulier et d'après (équation III-3),  $\varepsilon_\lambda \sim 1 - \rho_\lambda$ , la mesure de  $\varepsilon_\lambda$  est alors accessible à l'aide d'un spectromètre IRTF par une mesure de  $\rho_\lambda$ , à température ambiante [90 (Monteix)] ou à d'autres températures si l'on dispose d'un moyen de chauffage adéquat.

#### Cas de la zircone ( $ZrO_2$ )

Du point de vue électromagnétique, la zircone est un diélectrique (pas d'électrons libres à température ordinaire) dont les propriétés optiques sont liées exclusivement aux modes de vibration du réseau atomique (phonons), l'indice d'extinction  $\kappa_\lambda$  de ce type de matériau est généralement faible (compris entre 0 et 1) alors que pour les matériaux métalliques, cet indice peut être très grand (entre 10 et 100). Nous avons relevé dans la littérature les valeurs de  $n_\lambda$  et  $\kappa_\lambda$  sur la plage 1-14  $\mu m$  [91 (Dombrovsky), 92 (Pfefferkorn)] pour des couches de  $ZrO_2$  dont la structure est « voisine » de nos barrières EB-PVD. Ce point devant être malgré tout être affiné dans le futur car nous n'avons pas encore procédé à une analyse poussée du dépôt en terme optique : taux de porosité ou compacité du dépôt, rôle de la diffusion... Avec ces données nous avons calculé le libre parcours moyen tel que défini plus haut que l'on peut comparer à l'épaisseur réelle de nos couches de  $ZrO_2$  qui varie entre ~200 et 1000  $\mu m$  (figure III-15) :

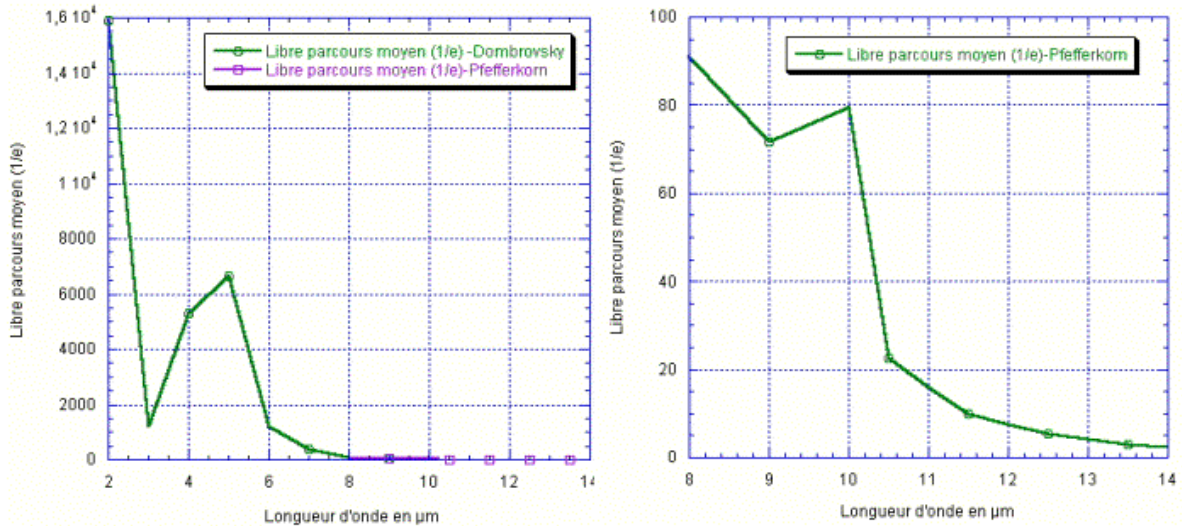


Figure III- 15: Libre parcours de  $\mu m$  issus de Equation III-5 et Equation III-6

Ces premiers tracés nous ont permis de constater que pour cette zircone de référence, il existait une région de transparence forte entre 2 et 8  $\mu m$  car  $L_p \gg E_m$  et que cette tendance disparaissait au-delà de 8  $\mu m$ , cependant une dilatation de l'échelle montre que  $L_p$  reste conséquent, pour une barrière d'épaisseur 200  $\mu m$  jusque vers 10.5  $\mu m$  où  $L_p \sim E_m/10$ . Il apparaît donc en première approche que la zone d'intérêt ou plage spectrale idéale du

pyromètre se situe entre 10.5 et 14  $\mu\text{m}$ . Nous avons alors calculé le coefficient d'absorption intégré  $A$  qui s'exprime en  $\text{m}^{-1}$  entre 8 et 14  $\mu\text{m}$  (bande spectrale classique des pyromètres ondes longues) à l'aide de l'expression suivante :

$$A(T) = \frac{\int_8^{14} A_\lambda \cdot L^0(\lambda, T) \cdot d\lambda}{\int_8^{14} L^0(\lambda, T) \cdot d\lambda} \quad \text{Equation III- 6}$$

Où  $L^0(\lambda, T)$  est la luminance de Planck prise à deux températures  $T_1=200^\circ\text{C}$  (proche des températures de début d'écaillage) et  $T_2=1150^\circ\text{C}$ , température de régime « nominal » de chauffage, on a obtenu  $A(200) = 81912 \text{ m}^{-1}$  et  $A(1150) = 62200 \text{ m}^{-1}$ , ce qui permet de calculer un libre parcours moyen intégré  $L=1/A$  qui vaut 12 et 16  $\mu\text{m}$  respectivement. Ces valeurs sont faibles (selon cette approche) vis-à-vis de l'épaisseur de référence de nos barrières soit 200  $\mu\text{m}$ .

De la même façon, le tracé de l'émissivité spectrale à partir de [91 (Dombrovsky)] et [92 (Pfefferkorn)] donne (figure III-16) :

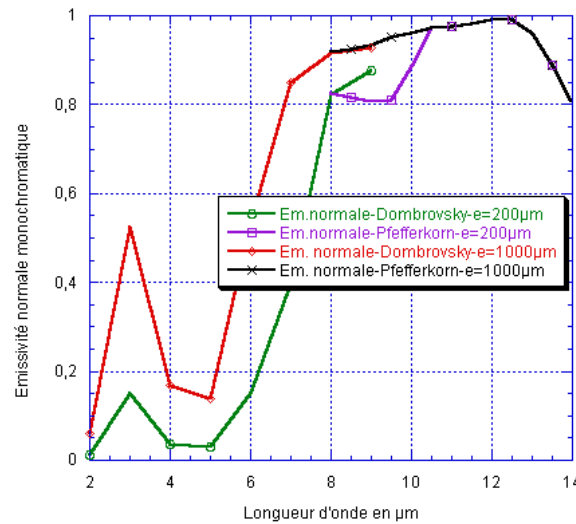


Figure III- 16: Emissivité spectrale normale  $\text{ZrO}_2$

La zone de forte émissivité se situe bien entre 10 et 14  $\mu\text{m}$ , le graphe montre également une longueur d'onde caractéristique vers 12  $\mu\text{m}$  où le matériau est « noir » ( $\epsilon_{n\lambda}=1$ ,  $\rho_{n\lambda}=0$ ,  $\tau_{n\lambda}=0$ ) que certains auteurs nomment « point de Christiansen ». Cette tendance est d'ailleurs confirmée dans [93 (Nicholls)] ce point peut s'avérer fort utile pour le choix d'un pyromètre opérant en bande très étroite [94 (Gossé)] pour la mesure d'une température de référence pour peu que celle-ci soit élevée et que la gamme thermique d'intérêt autour de cette température de référence soit faible. Notons que d'autres auteurs [95 (Tsukuma)] évoquent une forte opacité de dépôt de zircone dès 8  $\mu\text{m}$ , voire 5  $\mu\text{m}$  pour des épaisseurs proches de 700  $\mu\text{m}$ . La dépendance en température des propriétés thermo-optiques semble, quant à elle, suffisamment faible ~5% entre 550 et 1000  $^\circ\text{C}$  [92 (Pfefferkorn)] pour que celle-ci soit assimilée, pour le moment, à une constante dans notre étude (gamme 100-1000  $^\circ\text{C}$ ). De la même façon que dans le paragraphe traitant des libres parcours moyen, il est possible de

calculer l'émissivité normale intégrée entre 8 et 14  $\mu\text{m}$  pour les deux mêmes températures ce qui donne  $\varepsilon_n(200\text{ }^\circ\text{C}) = 0.88$  et  $\varepsilon_n(1150\text{ }^\circ\text{C}) = 0.9$ . En complément, nous avons procédé également à une première exploration expérimentale des propriétés optiques de nos revêtements à l'aide d'un spectromètre IRTF en utilisant simplement la relation des matériaux opaques  $\varepsilon_\lambda \sim 1 - \rho_\lambda$  à température ambiante. Les échantillons de test sont constitués de disques métalliques en AM3 de diamètre 10 mm, d'épaisseur 2 mm recouverts par une couche de zircon (EB-PVD) dont le diamètre utile est  $\sim 9$  mm. L'aspect de la couche métallique sous-jacente a un aspect gris terne après projection. La mesure a permis d'obtenir le tracé suivant pour deux zones différentes sur la surface du dépôt (figure III-17):

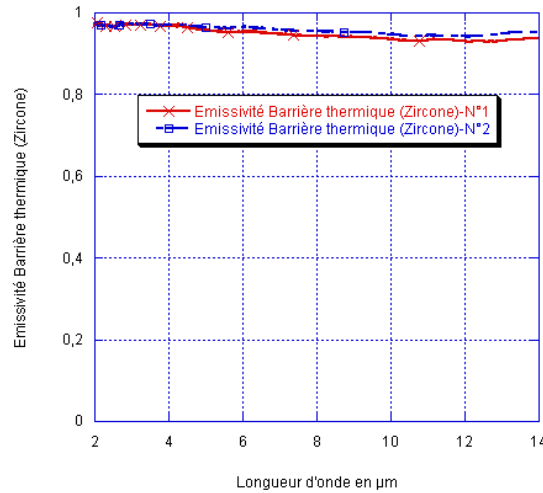


Figure III- 17: Emissivité spectrale  $\text{ZrO}_2$  (expérimental)

Une exploration plus fine de la zone 8-14  $\mu\text{m}$  montre que l'émissivité est relativement constante  $\varepsilon_\lambda \sim 0,94 \pm 0.01$ , le matériau se comporte comme un corps gris pour cette bande spectrale.

Pour la suite on retiendra donc que les émissivités intégrées calculées et mesurées sont assez proche soit 0.9 à 0.94, plage qui nous servira dans la suite pour déterminer une incertitude de mesure autour d'une valeur de température donnée, même s'il subsiste un problème de semi-transparence dans la région 8-10  $\mu\text{m}$ .

#### Contraintes de notre application

Nos contraintes de mesure sont les suivantes :

- la zone visée est de petite taille , typiquement une tache de 1,5 mm à 40 cm de distance, cette zone de 5 mm a été choisie afin d'éviter d'éventuels effets de bord liés aux fluctuations du dépôt sur la zone périphérique de l'échantillon de test. Cette contrainte de taille a donc imposé le choix d'un pyromètre équipé d'un système de pointage laser de préférence centré sur l'optique du pyromètre.
- Le pyromètre doit pouvoir suivre les températures sur une gamme  $\Delta T$  couvrant idéalement 1150  $^\circ\text{C}$  jusqu'à une température proche de l'ambiante, les phénomènes d'écaillage pouvant se produire à relativement basse température ( $T \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ , voire moins)

De ces deux points nous avons pu déduire que, du fait de la nécessité d'assurer un suivi des températures sur une gamme importante, il était nécessaire d'avoir une plage spectrale large afin d'intégrer le plus possible d'énergie ce qui est contradictoire avec les remarques précédentes, [92 (Pfefferkorn)] évoque d'ailleurs une plage de 500-1500  $^\circ\text{C}$  pour

un pyromètre dont la bande spectrale a été restreinte à l'aide d'un filtre à l'intervalle 11-14  $\mu\text{m}$  ; ce qui est insuffisant dans notre cas. De plus, la présence du laser et la nécessité de pointages fréquents en phase de développement du prototype nous a poussé à utiliser un pyromètre Raytek sur la plage spectrale 8-14  $\mu\text{m}$ ; ce qui amène, comme on l'a vu, des sources d'imprécision sur la fiabilité des températures surfaciques. Un premier calcul d'incertitudes nous indique que si l'on considère le centre de la plage spectrale du pyromètre choisi, c'est à dire 11  $\mu\text{m}$ , le  $\Delta T_{\text{surf}} / T_{\text{surf}} \sim ((\lambda \cdot T_{\text{surf}}) / c_2) \cdot \Delta \varepsilon / \varepsilon$  autour de cette longueur d'onde est égale à 1,2 % pour  $\varepsilon = 0.94 \pm 0.01$  soit  $\Delta T_{\text{surf}} \sim 15^\circ\text{C}$  autour de  $1150^\circ\text{C}$ , cette incertitude dépasse  $50^\circ\text{C}$  si on prend une plage  $\Delta \varepsilon = 0.04$ , autour de  $200^\circ\text{C}$ , l'incertitude varie entre 2 et  $7^\circ\text{C}$  selon la plage de variation de  $\varepsilon$ . Une autre cause d'erreur est l'incertitude additionnelle apportée par l'inclinaison du pyromètre, en fonction de la configuration expérimentale liée à la présence de la caméra vidéo (figure III-18), par rapport à la normale de l'échantillon, celle-ci demeure faible les matériaux diélectriques sont assimilables à des corps lambertiens [96 (Huetz-Aubert)].

### Mesure de la température de la face inférieure

La température de la face inférieure des échantillons est mesurée par un thermocouple de type K directement soudé à l'échantillon.

### Températures de contrôle du bon fonctionnement et de sécurité

Etant données les températures importantes atteintes lors des essais couplé à la présence d'un réseau de refroidissement complexe et compte tenu du fait que le moyen d'essai est destiné à fonctionner en autonomie complète jour et nuit, un ensemble de thermocouples est installé afin de vérifier le bon fonctionnement et veiller à la sécurité. La liste de ces thermocouples est donnée dans le tableau ci-dessous

Emplacement	Nombre	Type	Rôle
Porte-échantillons	4 à 6 (suivant la configuration)	K	Vérifier la température de l'échangeur et l'intensité du gradient dans le porte échantillon
Proximité du four	1	K	Contrôle de la température ambiante
Dans le four, à 2mm de la résistance	1	S	Contrôle de la température de la résistance
Dans le four, à 1mm des échantillons	1	S	Contrôle de la température en surface/régulation du four
Dans la cuve de liquide caloporteur	1	K	Contrôle de la température du liquide caloporteur

Tableau III- 4: Liste des thermocouples utilisés sur le moyen d'essai

Les thermocouples présents sur le porte-échantillons sont au nombre de 4, 5 ou 6 en fonction de la hauteur de la colonne. Ils sont tous de type K. Deux d'entre eux sont disposés au niveau de l'échangeur afin de contrôler que sa température ne dépasse pas celle d'utilisation maximale du liquide caloporteur. Deux autres thermocouples mesurent la température du liquide caloporteur à l'entrée et à la sortie de l'échangeur ce qui permet de calculer la quantité de chaleur absorbée par le liquide. Enfin, 1, 2 ou 3 thermocouples mesurent la température dans la colonne du porte-échantillons. Ceci permet de vérifier le bon établissement du gradient thermique et de s'assurer que la température maximale admise par les matériaux utilisés n'est pas dépassée.

Un thermocouple K disposé près du four mesure la température ambiante. Si elle dépasse un seuil donné traduisant ainsi un problème technique, l'alimentation du moyen d'essai est coupée. La résistance est contrôlée en permanence par un thermocouple de type S placé à 2

mm pour éviter un dépassement de la température maximale d'utilisation. La température du liquide caloporteur est mesurée au niveau de la cuve par des thermocouples de type K afin de s'assurer du bon fonctionnement du réseau de refroidissement.

#### Enregistrement des températures

Tous les thermocouples du moyen d'essai ainsi que le pyromètre sont reliés à deux unités de lecture. L'une est une carte d'acquisition de l'automate qui gère le moyen d'essai et qui nécessite de connaître la valeur des différentes températures pour réaliser les cycles et assurer la sécurité, l'autre est une centrale d'acquisition indépendante de marque IOTECH reliée à un ordinateur permettant d'enregistrer l'évolution des températures lors des essais via le logiciel ChartView®.

### **3.4.3 Masse**

La pesée des échantillons avant, pendant ou après une série de cycles, est assurée grâce à une balance Sartorius® CP224S dont la précision est de 0,1 mg avec une portée maximale de 200 g. Ceci permet de détecter la croissance d'une couche d'oxyde (alumine) de 0,02  $\mu\text{m}$  à la surface d'un échantillon de 25\*25\*6 mm<sup>3</sup> ou encore d'évaluer les pertes de masses consécutives aux écaillages d'une surface inférieure à 1,5 mm<sup>2</sup> pour une couche d'oxyde (alumine) de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

## **3.5 Autres éléments**

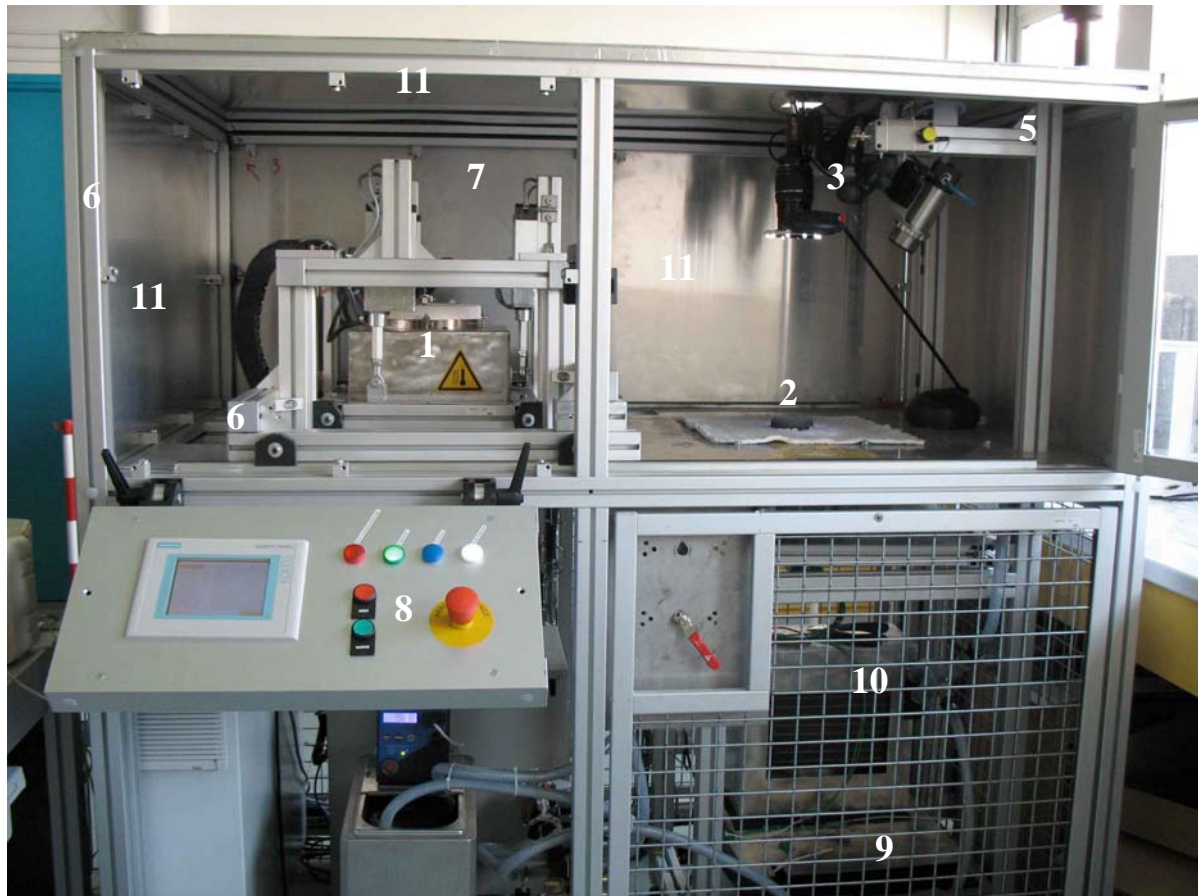
### **3.5.1 Construction générale**

L'ensemble de la structure du moyen d'essai est fabriqué à l'aide de profilés aluminium bien adaptés à la réalisation de prototypes grâce à la polyvalence et aux possibilités d'évolutions qui sont offertes. Le moyen d'essai est composé de deux bâtis indépendants (sans contact l'un avec l'autre) comme le montre la figure III-17. Le premier supporte simplement le porte-échantillons, la caméra et le pyromètre et le second l'ensemble des autres éléments (four, armoire électrique, pupitre, cryostat,...). Cette configuration offre l'avantage de s'affranchir des vibrations émises par les mouvements du four, ou de tout autre source afin d'éviter les perturbations pouvant dégrader la qualité optique des séquences vidéo.

Le guidage horizontal et vertical du four est assuré par des rails et des paliers. Les mouvements horizontaux du four sont réalisés par un système poulie/courroie/moteur électrique brushless. Ce type de moteur permet un contrôle précis des vitesses d'accélération et de décélération ce qui est très intéressant pour éviter les chocs parasites améliorant ainsi les conditions de travail de la résistance du four (fragile à haute température). Trois vérins électriques sont chargés des mouvements verticaux. Là encore, le mouvement est réalisé sans à-coups ni vibration. La précision des positionnements horizontaux et verticaux est inférieure à 1 mm. Cette précision est nécessaire afin de garantir un positionnement identique du four sur le porte-échantillons et obtenir des conditions thermiques similaires lors des cycles successifs.



La partie supérieure du moyen d'essai est isolée de la lumière parasite par des panneaux en aluminium fixés sur le bâti. Ainsi le niveau d'éclairage est maintenu toujours constant car seulement dépendant de la luminosité produite par le système d'éclairage interne du moyen d'essai.



*Figure III- 18: Vue générale du moyen d'essai*

Les différents éléments du moyen d'essai

- 1 : four,
- 2 : extrémité supérieure du porte échantillon,
- 3 : caméra, pyromètre et système d'éclairage,
- 4 : bâti principal,
- 5 : bâti secondaire,
- 6 : Système de guidage du four (rails et galets),
- 7 : vérins électriques,
- 8 : unité de contrôle,
- 9 : cuve de liquide caloporteur,
- 10 :échangeur eau/air,
- 11 :panneaux de protection en aluminium.

### **3.5.2 Gestion du moyen d'essai**

L'ensemble du moyen d'essai est automatisé, c'est-à-dire que la commande des mouvements du four et sa régulation en température, les durées des différentes étapes des

cycles, la régulation du cryostat, le contrôle des différentes vannes du réseau de refroidissement, la mise en marche et l'arrêt de la caméra et des sécurités sont gérés par un automate.

### **3.6 Performances**

La caractérisation et l'étude des performances du moyen d'essai est une étape majeure du développement du moyen d'essai puisqu'elle permet de savoir si les attentes du cahier des charges sont respectées. Dans un premier temps, les caractéristiques thermiques sont présentées, puis les performances optiques sont décrites.

#### **3.6.1 Performances thermiques**

Les performances thermiques du moyen d'essai ont été évaluées indépendamment pendant les trois phases des cycles (mise en température, palier isotherme et refroidissement) lors d'essais réalisés en condition isotherme et sous gradient thermique.

Les mesures concernant les essais en condition isotherme ont été réalisées sur un échantillon de PM2000 de 25 mm de côté et 5 mm d'épaisseur. Un thermocouple a été placé à « cœur » de cet échantillon par l'intermédiaire d'un perçage. L'étude des performances lors d'essais sous gradient a été réalisée en utilisant des échantillons modèles constitués d'un disque en AM3 de 2 mm d'épaisseur et 10 mm de diamètre revêtus d'une sous-couche en aluminure de nickel modifié platine et une barrière thermique (YSZ) de 175  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposée par EB-PVD. La température de surface, pendant la phase d'oxydation, a été mesurée par un thermocouple placé à 1mm de l'échantillon. Pendant le refroidissement, c'est le pyromètre précédemment présenté qui mesure cette température. La température du substrat a été mesurée en soudant directement un thermocouple sous l'échantillon. La température à l'interface métal/barrière a été calculée numériquement en utilisant Comsol<sup>®</sup>. Rappelons que dans ce dernier cas c'est la température de surface qui est pilotée par l'intermédiaire de la température du four.

#### Respect des consignes

Cette première étude a pour but de déterminer la précision du moyen d'essai vis-à-vis du suivi des consignes lors des différentes phases des cycles. Le cahier des charges impose un écart par rapport à la consigne inférieur à 5 % pendant la mise en température (rampe de montée) et le refroidissement. Un écart maximum de 0,5 % est admis pendant le palier chaud. Pendant la mise en température et le palier chaud (phases lors desquelles le four est utilisé), la régulation est réalisée en boucle fermée (mesure de l'erreur et action en conséquence sur l'alimentation du four) par l'automate utilisant une fonction PID (Proportionnel Intégral Dérivée). Les paramètres du PID ont été ajustés afin d'obtenir une bonne précision et justesse de la régulation. La vitesse de refroidissement est choisie avant le lancement de la campagne d'essais par le choix du débit d'air comprimé. La rampe de refroidissement des échantillons n'est donc pas pilotée par l'automate mais simplement imposée par l'échange convectif. Une régulation n'est ici pas nécessaire, le flux d'air étant constant pour une campagne donnée, les profils de refroidissement sont parfaitement identiques lors des cycles successifs.

*Qualité de la rampe de montée en température*

La qualité de la rampe de montée en température a été évaluée pour les essais en condition isotherme et sous gradient thermique. Il s'agit de savoir comment évolue la vitesse de montée en température des échantillons par rapport à la consigne donnée. Les essais ont été effectués dans les conditions suivantes :

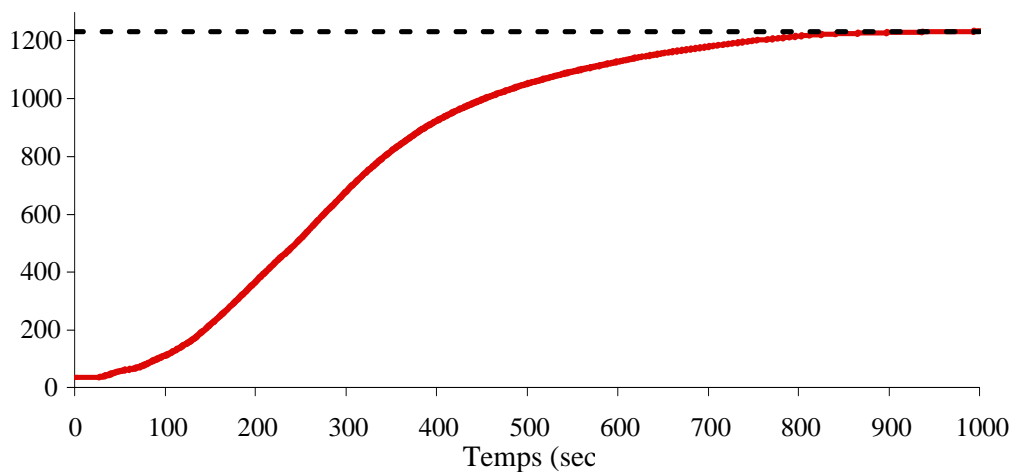
- condition isotherme : gamme de vitesse comprise entre 0,5 et 4 °C/sec pour un chauffage de 20 à 1230 °C,
- sous gradient thermique ( $\Delta T=100^{\circ}\text{C}$  dans la TBC) : gamme de vitesse comprise en 0,5 et 1,5 °C/sec pour un chauffage de 20 à 1200 °C (température en surface).

Il convient de dissocier les résultats concernant les essais en condition isotherme et les essais sous gradient thermique car ces derniers diffèrent.

*-Condition isotherme (sans gradient thermique)*

Pour tous les essais réalisés, il s'avère que la vitesse de chauffage de l'échantillon est inférieure à la vitesse de consigne. Cela s'explique par la forme et les dimensions de l'échantillon, qui même sans être massif, à une inertie thermique non nulle, ralentissant l'évolution de la température à cœur. Cette inertie est dépendante des caractéristiques dimensionnelles et thermiques des échantillons étudiés. Il convient donc, avant de lancer une campagne d'essais, de faire un étalonnage entre la vitesse de consigne et la vitesse au cœur. Cela permettra de choisir convenablement la vitesse de consigne pour obtenir une vitesse réelle souhaitée.

Les paramètres du système de régulation ont été ajustés afin d'éviter un dépassement de la température cible (1230 °C lors de nos essais) lors de la chauffe et du maintien à haute température. Cela se traduit par une diminution progressive de la consigne qui finit par tangenter la valeur de la température cible. On peut observer cette évolution sur le graphe de la figure III-19. Il illustre l'évolution de la température au cœur de l'échantillon alors que la consigne est de 3 °C/sec. Après un état transitoire où la vitesse augmente, elle se stabilise à la vitesse désirée. Ensuite, la vitesse diminue progressivement puis s'annule au moment où la température cible est atteinte.



*Figure III- 19: Evolution de la température "à coeur" d'un échantillon lors de la mise en température d'un essai sans gradient thermique*

Lors des différents essais réalisés (à  $T > 1000\text{ °C}$ ), l'écart entre la température cible (après étalonnage) et la température réelle n'a pas excédé 0,8%.

#### -Sous gradient thermique

Il est dans le cas des essais sous gradient thermique pas nécessaire, comme précédemment, de réaliser une opération d'étalonnage de la température consigne par rapport à la température réelle. En effet, la température en surface de l'échantillon est directement régulée par un thermocouple placé à proximité.

#### *Qualité du palier haute température*

La qualité du palier haute température correspond à la capacité de la régulation à maintenir les températures en tout point des échantillons constantes pendant le palier chaud pour les essais en isotherme et sous gradient thermique. Ce paramètre a été évalué lors d'essais à différentes températures. Il s'avère que dans ces différents cas, les conditions thermiques sont relativement stables car les températures oscillent d'environ  $\pm 3\text{ °C}$  dans la plage 1000-1350 °C ce qui est en adéquation avec l'exigence du cahier des charges.

#### *Rampe de refroidissement*

Le graphe de la figure III-20 présente différents exemples de profils de refroidissement obtenus en ajustant le flux d'air comprimé pour des essais en condition isotherme. Cependant ces résultats sont comparables à ce que l'on obtient lors des essais sous gradient. La courbe la plus aplatie correspond au refroidissement le plus lent qu'il est possible d'obtenir. Celui-ci se fait en condition de convection naturelle sans apport d'air comprimé. La vitesse maximale qu'il est possible d'atteindre est présentée dans un prochain paragraphe. Il est intéressant de noter que la vitesse de refroidissement est très facilement et précisément paramétrable.

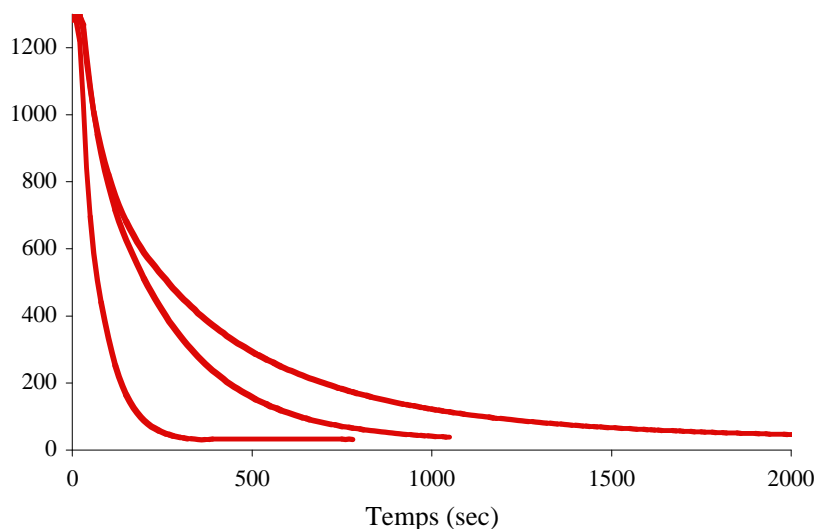


Figure III- 20: Différents profils de refroidissement obtenus lors d'essais réalisés sans gradient thermique

#### Performances maximales

L'étude des performances permet de connaître les conditions thermiques maximales que le moyen d'essai est capable d'imposer à un échantillon donné. Dans un premier temps, les vitesses maximales en chauffe sont présentées pour le cas des essais en isotherme et sous

gradient thermique. Ensuite, un graphe récapitule les différentes conditions thermiques qu'il est possible d'obtenir pour un échantillon donné lors d'essai avec gradient. Enfin, pour les deux types d'essai, les vitesses maximales de refroidissement sont illustrées sur des graphes.

-Vitesse maximale de chauffage

Le cahier des charges impose d'avoir une vitesse maximale de chauffe supérieure à 4 °C/sec. Afin de vérifier si le moyen d'essai est capable d'imposer une telle vitesse, un essai a été réalisé en utilisant le four à sa puissance maximale. Le résultat est présenté sur le graphe de la figure II-21.

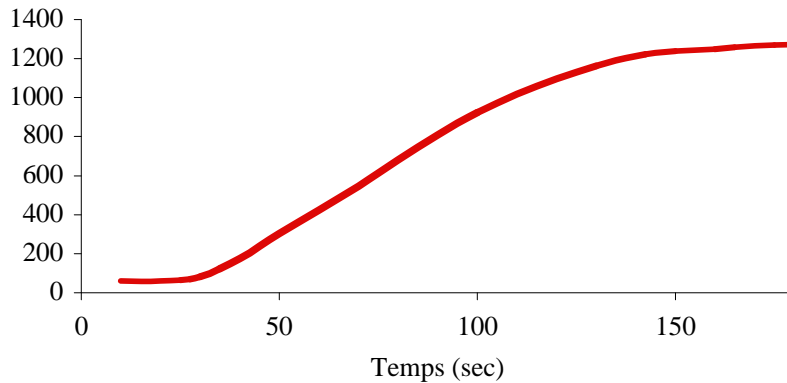


Figure III- 21: Vitesse de chauffage maximale pour un échantillon de PM2000 lors d'un essais sans gradient thermique

La température cible (1270 °C) est atteinte en 150 sec ce qui correspond à une vitesse de 8,5 °C/sec. Cela offre la possibilité de réaliser des chocs thermiques importants.

En condition de gradient thermique (figure III-22), le temps de stabilisation des températures de la surface et du substrat se fait en environ 15 minutes. Cela correspond au temps de mise en température couramment utilisé lors des essais de caractérisation classique en condition isotherme pour les TBC.

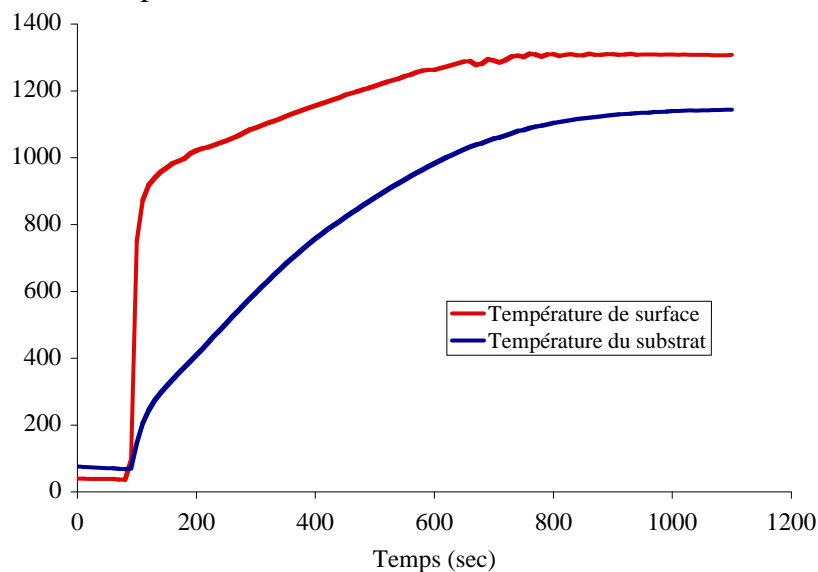


Figure III- 22: Vitesses de chauffe maximale pour un échantillon AM3/TBC en condition de gradient thermique

-Différentes configurations possibles en palier haute température

Cette partie de l'étude a pour but d'identifier les différentes conditions thermiques (valeurs des gradients dans le substrat et dans la barrière) qu'il est possible d'imposer à un échantillon revêtu. Comme cela a déjà été expliqué dans le paragraphe 3.3.4, les conditions thermiques peuvent être ajustées en agissant sur la puissance du four, mais aussi en faisant varier la configuration du porte-échantillons (hauteur et présence de cale isolante). La courbe de la figure III-23 donne la température de surface, la température d'interface (valeur calculée) et la température du substrat d'un même échantillon exposé à des conditions thermiques différentes.

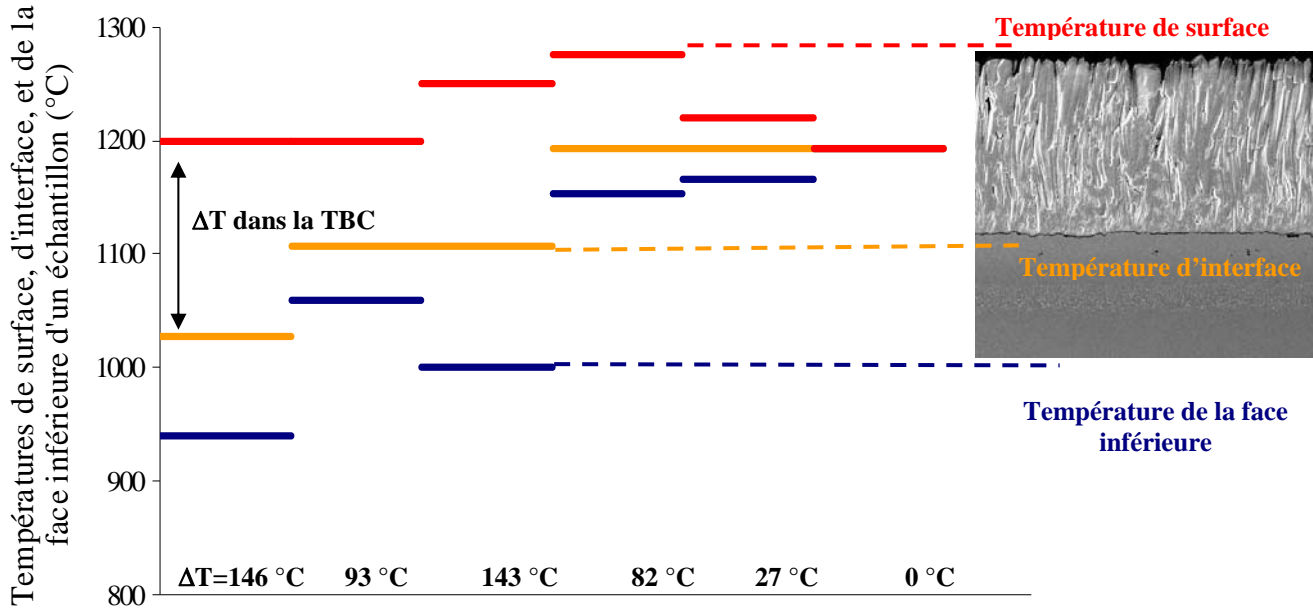


Figure III- 23: Différentes conditions thermiques obtenues en faisant varier la configuration du porte-échantillons et la puissance du four

De nombreuses configurations sont possibles par action sur la puissance du four et configuration du porte-échantillons:

- pour une même température de surface on peut faire varier la température du substrat et valeur du gradient thermique,
- pour une même température à l'interface substrat/TBC on peut faire varier la température de surface et du substrat,
- pour un même gradient on peut faire varier la température de surface,

-Vitesses maximales au refroidissement

La vitesse maximale de refroidissement a été obtenue en ouvrant complètement le robinet de réglage du débit de l'air comprimé (débit de 50 l/min). La courbe de la figure III-24 présente le résultat obtenu pour un essai réalisé en condition isotherme. Le refroidissement, à partir d'une température initiale de 1300 °C jusqu'à l'ambiante est effectué en moins de 130 sec ce qui correspond à une vitesse de 10 °C/sec.

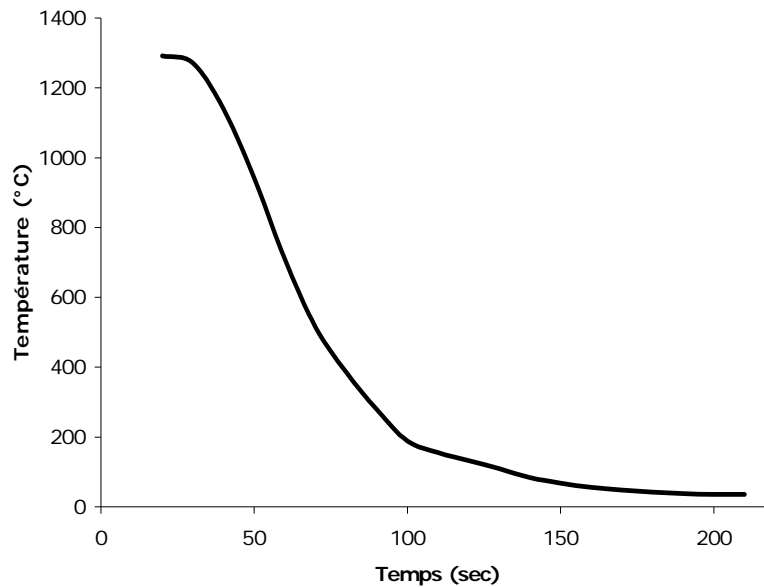


Figure III- 24: Vitesse de refroidissement maximale pour un échantillon de PM2000 lors d'un essai sans gradient thermique

Le graphe de la figure III-25 illustre les courbes d'évolution des températures de la surface et du substrat lors d'une phase de refroidissement à la vitesse maximale. Le gradient s'annule rapidement et les évolutions des deux températures se confondent. Le refroidissement complet, à partir d'une température initiale en surface de 1250 °C et un gradient de 100 °C, se fait en moins de 1000 secondes soit 15 min. Cette durée correspond à celle couramment utilisée pour l'étude des TBC.

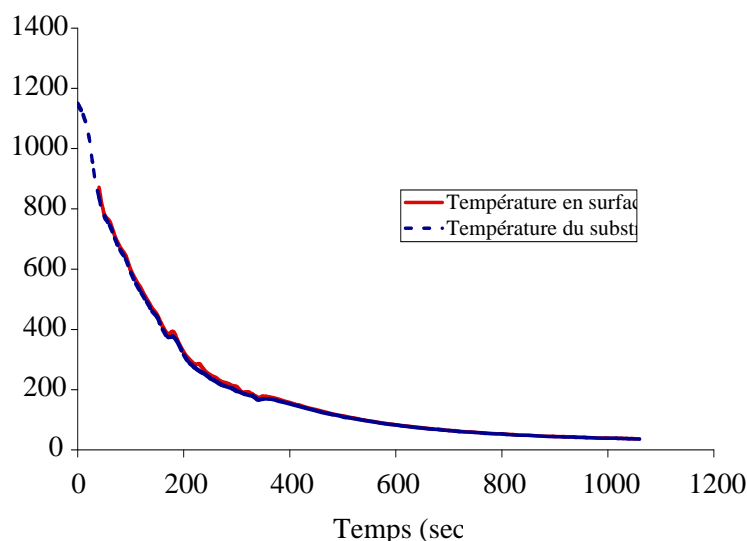


Figure III- 25: Vitesses de refroidissement maximales pour un échantillon AM3/TBC lors d'un essai avec gradient thermique

Cette campagne d'évaluation des performances du moyen d'essai a permis de valider les solutions techniques de réalisation et les différents réglages. Il s'avère en effet que les diverses closes du cahier des charges en terme de performance thermique sont pleinement respectées.

Le prochain paragraphe a pour but d'évaluer les performances optiques du système de mesure *in-situ*.

### 3.6.2 Performances optiques

Les performances des mesures *in-situ* sont directement liées aux propriétés de la caméra, de l'objectif et à leurs réglages. Les paramètres intrinsèques de la caméra agissant sur la qualité des résultats sont la résolution (1600\*1200 pixels) et la cadence d'acquisition maximale (7,5 images/sec en pleine résolution). L'objectif permet de régler la distance focale (zoom) dans une plage allant de 28 à 200 mm. Les réglages possibles de l'ensemble caméra/objectif peuvent être classés en deux catégories :

Les réglages mécaniques :

- distance focale,
- orientation de la caméra par rapport à/aux échantillon(s),
- ouverture de l'objectif (réglage de l'intensité lumineuse),
- mise au point,
- intensité et orientation de la source lumineuse d'appoint.

Les réglages logiciels :

- résolution des images,
- cadence d'acquisition,
- réglages de l'image (gain, contraste, ....).

La distance de travail (distance caméra/échantillon) est un paramètre permettant d'agir sur les caractéristiques des images obtenues. Plus la caméra est proche des échantillons, plus la zone observée est petite et plus fine sera la description des mécanismes enregistrés. Etant donnée que l'objectif utilisé permet de faire varier la distance focale dans une plage importante, la caméra a été placée le plus proche possible des échantillons, soit 400 mm (distance de mise au point imposée par l'objectif). La distance de travail n'est pas réglable à cause des contraintes d'espace dans le moyen d'essai. La taille de la zone observée est directement liée au réglage de la distance focale comme le montre le tableau III-5. Le réglage de ce paramètre dépend donc de la surface des échantillons à observer. L'on peut soit observer un ou des échantillons de tailles importantes soit se focaliser sur une surface réduite.



Distance focale (mm)	Zone observée (mm)	Surface observée (mm <sup>2</sup> )	Rapport nb pixels/mm <sup>2</sup>
28	78*105	8190	234,43
35	65*84	5460	351,65
50	46*62	2852	673,21
70	31*48	1488	1290,32
100	26*36	936	2051,28
135	23*31	713	2692,85
200	20*27	540	3555,56

Tableau III- 5: Taille de la zone observée en fonction du réglage de la distance focale

La résolution massique des surfaces écaillées peut être déterminée en analysant le schéma de la figure III-26. Le capteur CCD de la caméra, l'échantillon (avec son revêtement ou sa couche d'oxyde) et le trajet des rayons lumineux y sont représentés. La masse du plus petit élément détectable est dépendante du rayonnement lumineux reçu par un pixel élémentaire du capteur.

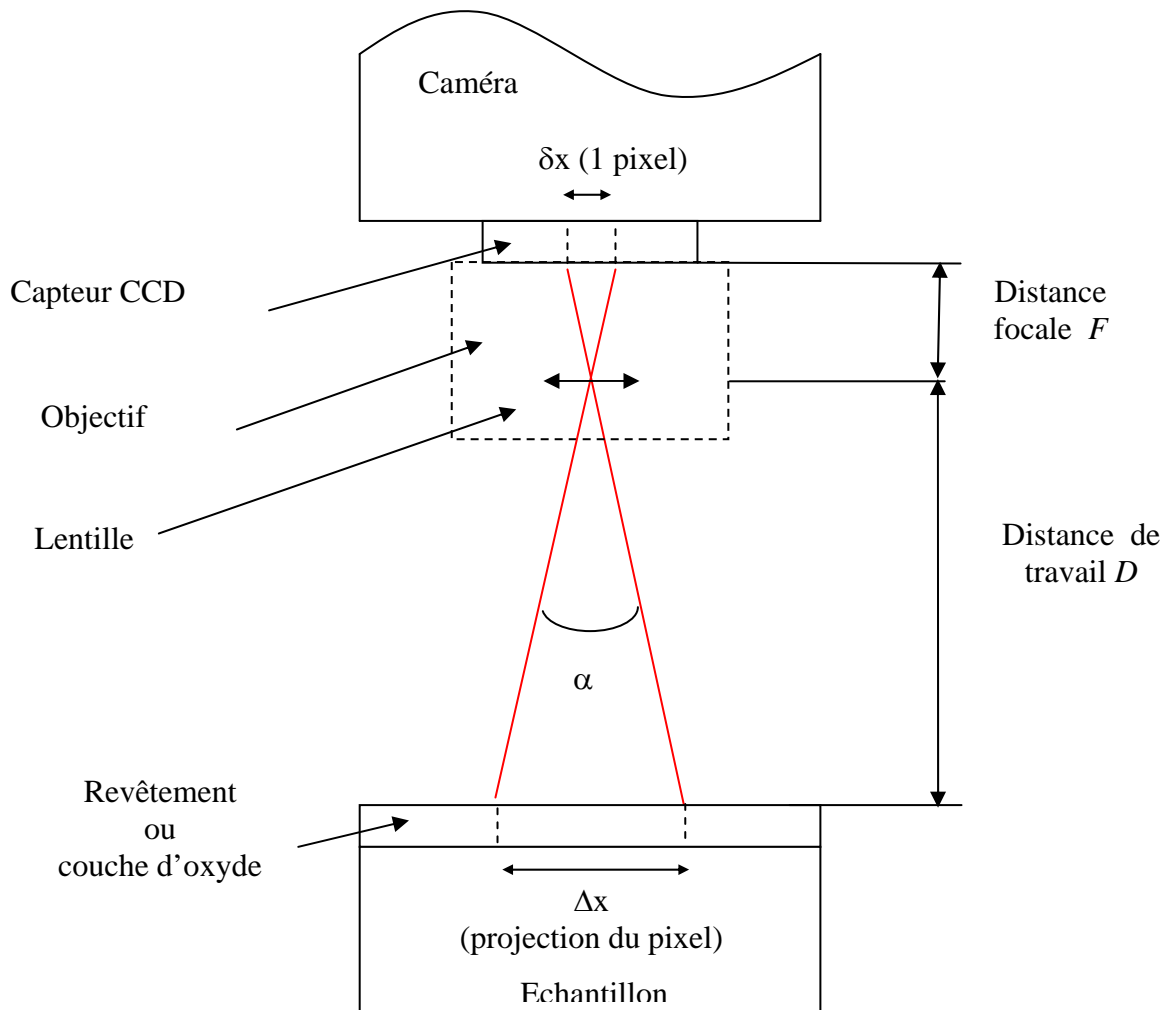


Figure III- 26: Représentation schématique de l'ensemble capteur/optique/échantillon

$$\tan \frac{\alpha}{2} = \frac{\partial x}{2.F} = \frac{\Delta x}{2.D} \quad \text{Equation III- 7}$$

$$\text{d'où} \quad \Delta x = \frac{D}{f} . \partial x \quad \text{Equation III- 8}$$

$$\text{comme le pixel est symétrique} \quad \Delta x = \Delta y \Rightarrow \Delta x \Delta y = \Delta S \quad \text{Equation III- 9}$$

$$\text{d'où} \quad \Delta S = \left( \frac{D}{F} \right)^2 \delta x . \delta y \quad \text{Equation III- 10}$$

$$\text{Sachant que} \quad \Delta m = S . \xi . \rho \quad \text{Equation III- 11}$$

$$\text{on peut écrire} \quad \Delta m = \left( \frac{D}{F} \right)^2 \delta x . \delta y . \xi . \rho \quad \text{Equation III- 12}$$

où :

- $D$  est la distance de travail (400 mm),
- $F$  est la distance focale (variable suivant les cas),
- $\delta x$  et  $\delta y$  sont les dimensions d'un pixel 4,4  $\mu\text{m}$  et 4,4  $\mu\text{m}$ ,
- $\xi$  est l'épaisseur du revêtement,
- $\rho$  est la masse volumique du revêtement.

Le tableau III-6 donne des exemples de résolutions massiques en fonction de la taille des échantillons observés et du type de revêtement. La distance focale est réglée afin de maximiser le nombre de pixels servant à observer le ou les échantillons. Le taux de pixels utilisés par rapport au nombre total de pixels disponibles est donné dans le tableau pour les différentes configurations. Il convient d'avoir un taux le plus élevé possible lors des prises de vue, mais cela est parfois difficile, en particulier lorsque les échantillons sont circulaires (le capteur étant rectangulaire).

Configuration	Distance focale	Nb pixels utilisés/ nb total de pixels	Résolutions massiques	
			TBC épaisseur 200 $\mu\text{m}$	Couche d'oxyde épaisseur 25 $\mu\text{m}$
plein champ	28	100%	3,951 mg	0,015 mg
3 échantillons circulaires diamètre 25mm	45	51%	0.917 mg	0,0059 mg
2 échantillons rectangulaire (21*26mm)	60	65%	0.516 mg	0,0033 mg
5 échantillons circulaires diamètre 10mm	52	18%	0.687 mg	0,0044 mg
1 échantillon circulaire diamètre 10mm	200	14%	0.046 mg	0,0003 mg

Tableau III- 6: Résolutions massiques en fonction du type d'échantillon observé

La figure III-27 montre la procédure d'analyse des images issues des prises de vue (cf chapitre II paragraphe 3.2.2). Dans l'exemple présenté ci-dessous (PM2000 avec une couche de 25  $\mu\text{m}$  d'alumine), un grossissement est fait sur une zone où se situe une petite écaille. Cette écaille, détectée sur quatre pixels de la caméra, a une surface de  $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ , ce qui représente moins de  $1,37 \cdot 10^{-4} \%$  de la surface totale de l'échantillon. Sa masse est de 0,02 mg.

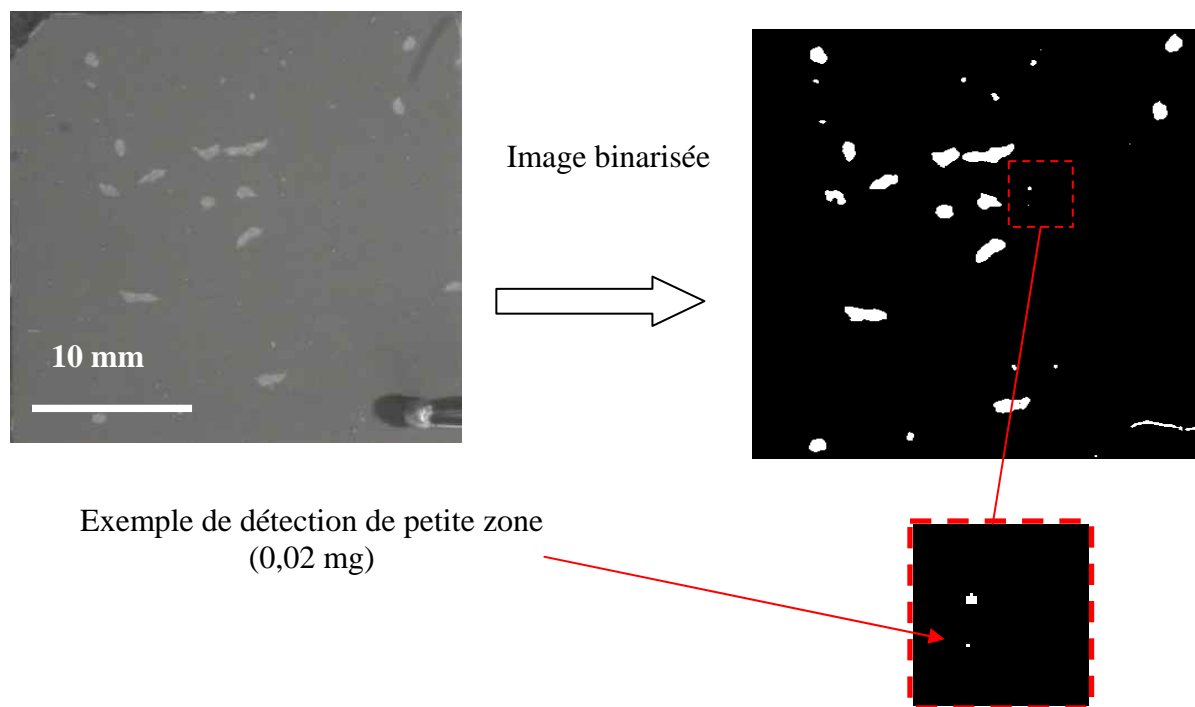
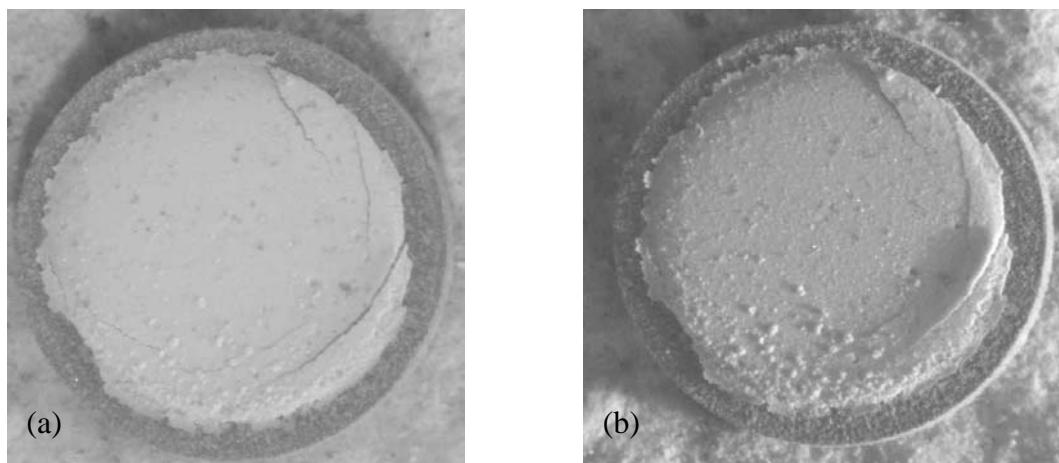


Figure III- 27: Exemple d'analyse d'image

La configuration de l'éclairage des échantillons est un paramètre très important car elle conditionne les informations qui seront enregistrées par la caméra. On peut distinguer deux modes d'éclairage principaux : lumière verticale ou rasante. L'éclairage en lumière verticale est adapté à l'étude des phénomènes se produisant dans le plan du revêtement comme l'analyse des fractions écaillées ou le suivi de l'évolution des fissures par exemple (figure III-28 (a)). Lorsque la surface est intacte, son contraste est homogène et l'endommagement d'une zone pouvant être de taille très réduite est facilement détecté et les images ne sont pas complexes à traiter pour les analyses ultérieures par les moyens informatiques. L'éclairage en lumière rasante est plus approprié à l'étude de l'évolution de la topographie de surface des échantillons (figure III-28 (b)). Ce mode permet de mettre en relief, par des effets d'ombre et lumière, les évolutions de la morphologie de surface comme par exemple la formation d'une cloque ou le décollement d'un revêtement.



*Figure III- 28: Influence de l'orientation de la source lumineuse sur les éléments observés*

*(a) Verticale*

*(b) Rasante*

## 4 Bilan

Dans ce chapitre, nous avons présenté le cahier des charges pour la réalisation d'un moyen d'essai original permettant le vieillissement d'échantillons selon des cycles déterminés, entièrement paramétrables et répétables un grand nombre de fois. Nous avons ensuite, de façon progressive, décrit les différentes phases de réalisation du moyen d'essai ainsi que les tests des différents éléments le constituant. Ce moyen d'essai est aujourd'hui opérationnel et a permis l'obtention d'une série de résultats qui seront présentés dans le chapitre IV.

Pour clore ce chapitre, nous proposons une synthèse des spécificités et des performances du moyen d'essai à l'aide du tableau I-7.

<b>Banc de cyclage sous gradient thermique</b>			
Spécificité thermique	<i>Réalisation de cyclage avec possibilité d'imposer e de contrôler un gradient thermique dans l'épaisseur des échantillons</i>		
Spécificité du suivi des dégradations	<i>Suivi in-situ par des moyens vidéo de la morphologie de surface des échantillons pendant les phases de refroidissement</i>		
Performances thermiques	Température maximale du four	1350 °C	
	Essais sans gradient thermique (fonction du type d'échantillon testé, ici PM2000 25*25*5 mm <sup>3</sup> )	Vitesse maxi au chauffage	8,5 °C.sec-1
		Ecart sur la consigne au palier	5 °C (à 1200 °C)
		Vitesse maxi au refroidissement	10 °C.sec-1
	Essais avec gradient thermique (fonction du type d'échantillon testé, ici substrat dia 10 mm en AM3 épaisseur 2 mm + ZrO <sub>2</sub> EB-PV épaisseur 200 µm)	Vitesse maxi au chauffage	1,4 °C.sec-1
		Ecart sur la consigne au palier	5 °C (à 1200 °C)
		Vitesse maxi au refroidissement	1,6 °C.sec-1
		Gradient maxi	environ 150 °C
Performances optiques	Caméra	Technologie	Numérique, CCD
		Résolution	1600 * 1200 pixels
		Cadence maxi	12,5 images/sec en pleine résolution
		Fixation	Réglage de l'orientation possible
	Optique		Zoom photo, distance focale variable de 28 à 200 mm
	Eclairage	Source	12 leds haute luminosité, lumière blanche, luminosité

		Fixation	Entièrement réglable: éclairage vertical, rasant,...
	Résolution massique	Fonction de l'aire de la surface observée, de l'épaisseur et de la densité du revêtement, mais inférieure au mg (se reporter au paragraphe 3.6.2)	

Porte-échantillons	Modèle spécifique pour chaque géométrie d'échantillon	
	Interchangeable rapidement sans manipulation importante	
	Surface utile	Disque de 75 mm de diamètre (44,15 cm2)

Mesures/Calcul des températures	Surface des échantillons pendant l'oxydation	Thermocouple S placé à 1 mm
	Surface des échantillons pendant le refroidissement	Pyrométrie infrarouge
	Interface substrat/TBC	Calcul numérique COMSOL
	Face inférieure du substrat	Thermocouple K soudé à l'échantillon
	Enregistrement des températures	Via une centrale d'acquisition

Fonctionnement	100 % automatique (réalisation des cycles ,capture vidéo et enregistrement des températures)
	Programmation des cycles aisée via un écran tactile

Tableau III- 7: Synthèse des spécificités et des performances du moyen d'essai

---

---

# Chapitre IV

## Résultats Expérimentaux





<b>1 Oxydation et endommagement d'alliages aluminos-formeurs</b>	<b>130</b>
1.1 Introduction	130
1.2 Cinétiques d'oxydation	130
1.3 Produits d'oxydation	133
1.4 Conditions de perte d'adhérence de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$	138
1.5 Conclusion	141
<b>2 Ténacité apparente des TBC EB-PVD</b>	<b>142</b>
2.1 Principe de l'indentation interfaciale	142
2.2 Conditions expérimentales	143
2.3 Résultats	144
<b>3 Ecaillage du PM2000</b>	<b>147</b>
3.1 Introduction	147
3.2 Températures critiques d'ecaillage	147
3.2.1 Conditions expérimentales	147
3.2.2 Détermination des températures critiques d'ecaillage	148
3.3 Observations microstructurales	151
3.4 Mode préférentiel d'ecaillage	156
3.5 Approche énergétique	157
3.6 Cinétiques d'ecaillage et facteurs d'influence	164
Introduction	164
3.6.1 Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde	164
Épaisseur d'oxyde et homogénéité de l'ecaillage	164
Épaisseur d'oxyde et cinétiques d'ecaillage	166
Épaisseur d'oxyde et vitesse d'ecaillage	169
Épaisseur d'oxyde et morphologie des écailles	171
3.6.2 Influence de l'état de surface	173
3.6.3 Effet de la microstructure	175
Ecaillage préférentiel des joints de grains	175
Ecaillage préférentiel des grains	177
Influence du plissement de la surface des grains (phénomène de «wrinkling»)	181
3.6.4 Effet de la vitesse de refroidissement au cours de chocs thermiques	184
Régime thermique	185
Cinétiques d'ecaillage, fractions surfaciques écaillées et vitesses d'ecaillage	186
Morphologie des écailles	190
3.6.5 Effet du Cyclage thermique	191
<b>Conclusion</b>	<b>195</b>
<b>4 Etude de l'ecaillage des barrières thermiques</b>	<b>197</b>
4.1 Durée de vie des barrières thermiques	198
4.2 Morphologie des écaillages des barrières thermiques	199
4.3 Contrôle non destructif des écaillages des barrières thermiques	203



## Introduction

Ce chapitre expose en quatre parties distinctes les analyses visant à caractériser le comportement en oxydation et la résistance à l'écaillage de l'alliage alumino-formeur PM2000 et de systèmes de barrières thermiques déposées sur un superalliage monocristallin par le procédé EB-PVD.

La première partie, consacrée à l'alliage alumino-formeur, décrit en détail les éléments physico-chimiques qui gouvernent la formation de la couche protectrice d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi que les conditions thermiques qui génèrent sa perte d'adhérence. La deuxième partie, consacrée aux barrières thermiques, propose une approche mécanique destinée à déterminer la ténacité apparente de l'interface entre la couche de liaison et le dépôt de zircone yttrée. Cette ténacité et son évolution au cours de maintiens prolongés à haute température contrôlent l'adhérence de la barrière thermique.

Dans les deux cas, la perte d'adhérence se traduit par un écaillage de l'oxyde (alumine ou zircone) et conduit à un endommagement rédhibitoire des matériaux. L'objet des deux dernières parties du chapitre est d'analyser les mécanismes d'écaillage, d'abord de l'alliage alumino-formeur puis des systèmes de barrière thermique. En particulier, l'impact des conditions d'oxydation - isotherme ou cyclique - , de la durée de maintien à haute température, de la vitesse de refroidissement, de l'état de surface et de la microstructure du substrat sera analysé en détail pour l'alliage alumino-formeur. Dans le cas des barrières thermiques, oxydées en condition cyclique, l'accent sera principalement mis sur l'influence du gradient thermique, généré au travers du système substrat/couche de liaison/zircone, sur la durée de vie du système.

# 1 Oxydation et endommagement d'alliages alumino-formeurs

## 1.1 Introduction

Cette première partie des travaux vise à évaluer le comportement à l'oxydation du PM2000. Pour cela, des essais ont été réalisés dans une gamme de température assez large allant de 880 à 1400 °C, température proche de la température de fusion de l'alliage. Les cinétiques d'oxydation sont déterminées et les constantes paraboliques associées sont calculées afin de déterminer l'énergie d'activation du mécanisme d'oxydation. Pour chacune des températures étudiées, les produits d'oxydation sont analysés et les conditions de perte d'adhérence de la couche d'oxyde protectrice sont déterminées.

## 1.2 Cinétiques d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation du PM2000 sont déterminées pour six températures différentes (880, 1050, 1150, 1230, 1300 et 1400 °C). Celles-ci sont issues d'essais réalisés en condition isotherme, sous air, pendant une durée de 250 ou 300 heures selon les cas. Les échantillons sont de forme parallélépipédique, de dimension  $20 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ , ils sont maintenus pendant leur exposition en température dans un creuset en alumine permettant de collecter les éventuelles écailles susceptibles de se former pendant le maintien isotherme et/ou le refroidissement jusqu'à température ambiante. Ceci permet d'obtenir les évolutions du gain de masse brut par unité de surface ( $\Delta m/S$ )<sub>ox</sub> en fonction de la durée d'oxydation (figure IV-1). Dans tous les cas, la cinétique d'oxydation est régie par une loi parabolique indiquant le caractère diffusionnel du processus d'oxydation et l'aspect protecteur de la formation de cette couche d'oxyde.

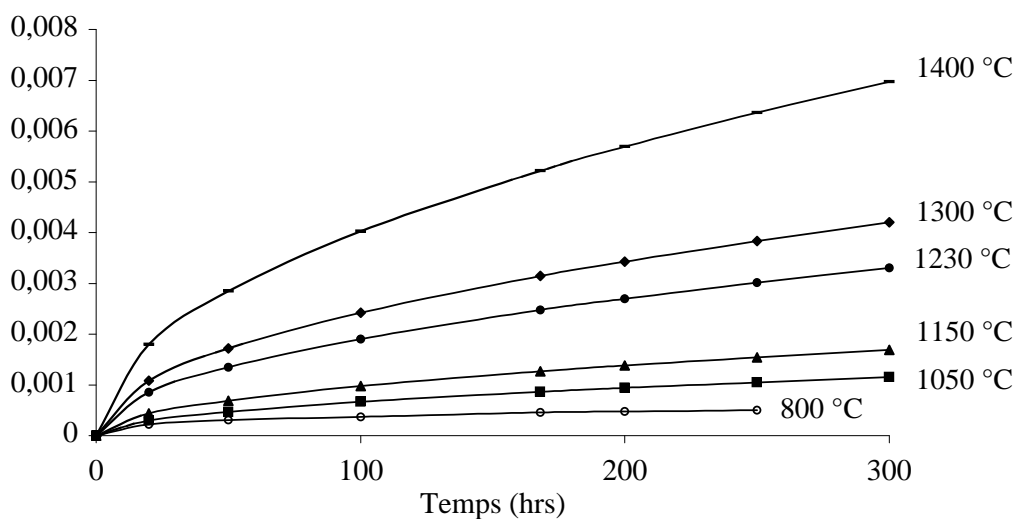


Figure IV- 1: Cinétiques d'oxydation du PM2000 à différentes températures

La cinétique d'oxydation étant parabolique, elle peut être modélisée par une loi du type :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad \text{Equation IV- 1}$$

où :

- $\Delta m$  est la variation de masse,
- $S$  est la surface de l'échantillon,
- $k_p$  est la constante d'oxydation parabolique,
- $t$  est le temps.

En conséquence, les constantes paraboliques  $k_p$  sont directement déterminées à partir de la pente des droites caractéristiques de la figure IV-2 présentant l'évolution du carré du gain de masse par unité de surface en fonction de la durée d'oxydation.

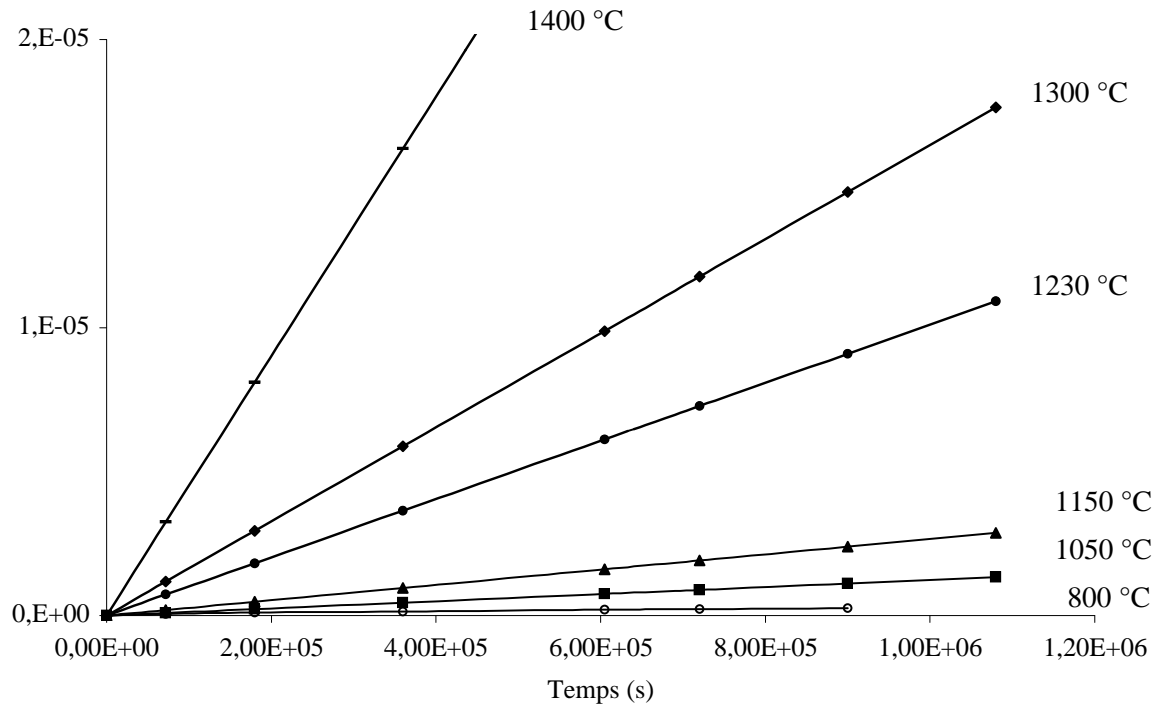


Figure IV- 2: Détermination des constantes paraboliques  $k$

Les valeurs des constantes paraboliques  $k_p$  sont données en fonction des différentes températures dans le tableau IV-1.

Température (°C)	880	1050	1150	1230	1300	1400
$k_p$ (g <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .S <sup>-1</sup> )	2,77E-13	1,23E-12	2,65E-12	1,01E-11	1,63E-11	4,50E-11

Tableau IV- 1: Valeur  $k_p$  en fonction de la température d'oxydation

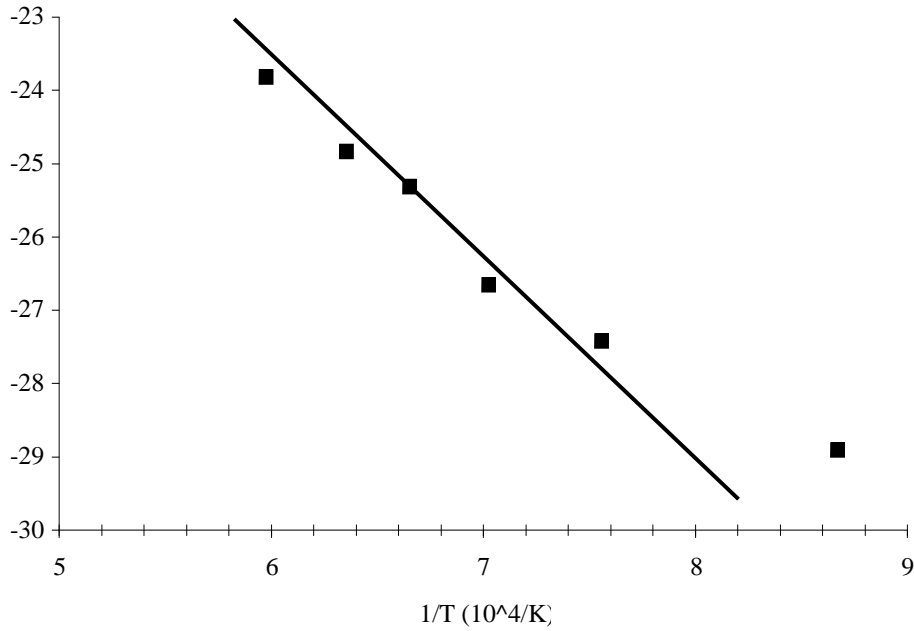


Figure IV- 3: Tracé d'Arrhenius de la constante d'oxydation en fonction de l'inverse de la température

La figure IV-3 présente le graphe d'Arrhenius décrivant l'évolution de la constante parabolique ( $\ln k_p$ ) en fonction de l'inverse de la température absolue ( $1/T(K)$ ). L'évolution du  $k_p$ , linéaire dans le domaine 1050 °C-1400 °C, suggère que, dans cette gamme de température, la croissance de l'oxyde est thermiquement activée. L'énergie d'activation peut alors être aisément calculée en considérant que :

$$K_p = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad \text{Equation IV- 2}$$

Avec :

- $\Delta H$  est l'énergie d'activation en J,
- $R$  est la constante des gaz parfaits,
- $T$  est la température en K,
- $K_0$  est une constante en g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.S<sup>-1</sup>.

Ainsi :

$$\Delta H = - \left( \frac{\Delta \log K_p}{\Delta \left( \frac{1}{RT} \right)} \right) \quad \text{Equation IV- 3}$$

$$\Delta H \approx 2.10^5 \text{ J. mol}^{-1}$$

A titre de comparaison, l'énergie d'activation déterminée pour un alliage aluminiformeur du même type dans la référence [97 (Versaci)] est de  $388275 \text{ J.mol}^{-1}$ . Par ailleurs, notons qu'à  $880^\circ\text{C}$ , le taux de croissance de la couche d'oxyde est beaucoup plus important. Ceci se traduit par un écart significatif du point caractéristique de cette température par rapport à la droite d'Arrhenius. Ceci suggère que l'alumine formée à cette température peut être de nature différente de celle, formée aux cinq autres températures.

### 1.3 Produits d'oxydation

Le type d'alumine formée lors des maintiens à haute température a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) pour des échantillons respectivement exposés à cinq températures :  $880^\circ\text{C}$  pendant 240 heures,  $1050^\circ\text{C}$  pendant 200 heures,  $1150^\circ\text{C}$  pendant 168 heures,  $1230^\circ\text{C}$  pendant 162 heures et  $1400^\circ\text{C}$  pendant 100 heures.

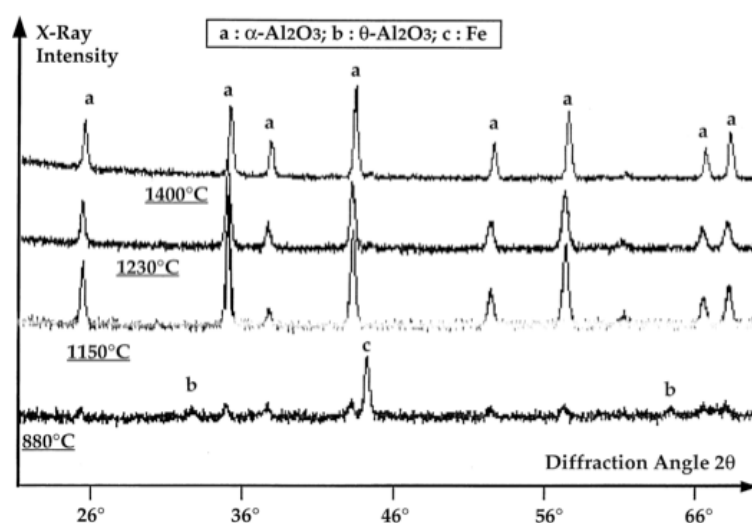
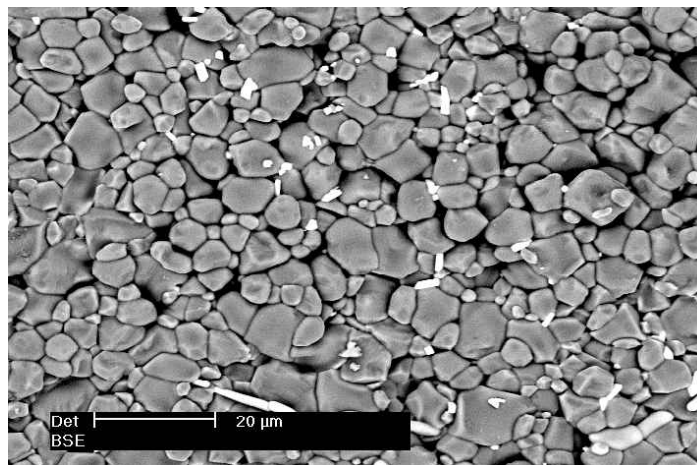


Figure IV- 4: Résultats des analyses DRX menées sur des échantillons oxydés à différentes températures

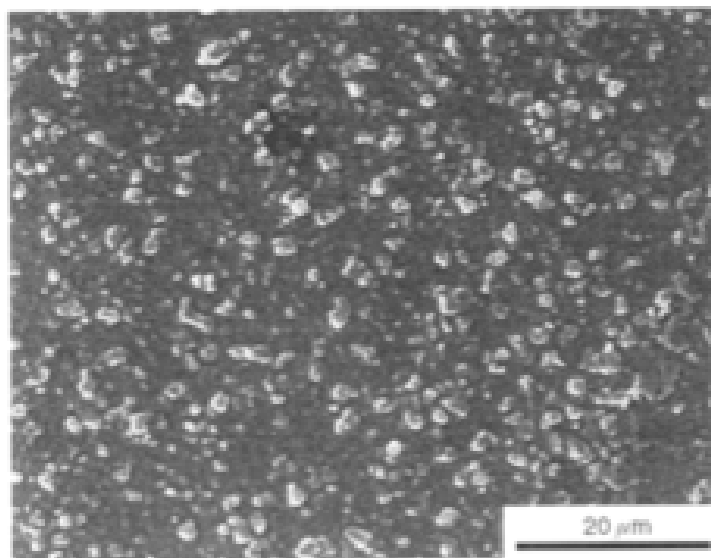
Dans tous les cas, de l'alumine de type  $\alpha$  rhomboédrique est détectée (figure IV-4). A  $880^\circ\text{C}$ , compte tenu de la faible épaisseur d'oxyde formé, un pic de fer, caractéristique du substrat sous-jacent, apparaît sur le spectre DRX. A cette température, en plus de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de type  $\alpha$ , le spectre révèle la présence d'un pic d'alumine  $\theta$  monoclinique (figure IV-4). A  $1400^\circ\text{C}$ , la forme des pics de diffraction et du fonds continu indique que l'alumine présente est parfaitement recristallisée (figure IV-4). Ceci est confirmé par la morphologie des grains d'oxyde, parfaitement équiaxes et de diamètre voisin de  $10 \mu\text{m}$  présentée à la figure IV-5.





*Figure IV- 5: Morphologie de surface d'un échantillon oxydé 168 heures à 1400 °C*

La figure IV-6 montre la morphologie typique de la couche d'oxyde après 70 heures d'oxydation à 1150 °C. La surface est constituée d'une couche de base, de morphologie très plane sur laquelle sont présents deux type de nodules. La figure IV-7 présente l'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) de la couche sous-jacente et des nodules, correspondant respectivement à de l'alumine pure (figure IV-7 (a)) et à des particules d'oxyde contenant soit du titane (contraste gris) (figure IV-7 (b)) soit du titane et de l'yttrium (contraste blanc) (figure IV-7 (c)). Le pic d'aluminium, présent sur le spectre caractéristique des nodules, peut être attribué à la couche d'alumine environnante.



*Figure IV- 6: Morphologie de surface d'un échantillon oxydé 70 heures à 1150 °C*

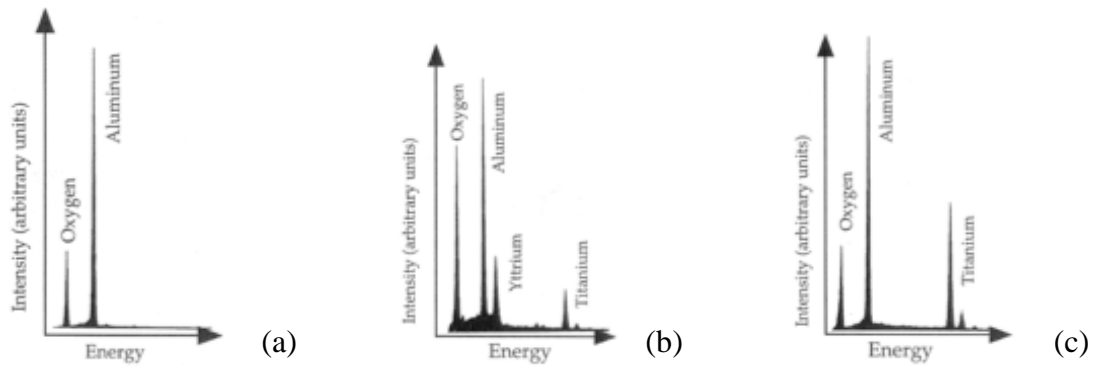


Figure IV- 7: Analyses EDX de surface d'un échantillon oxydé pendant 70 heures à 1150 °C

- (a) Analyse de la couche d'oxyde
- (b) Analyse d'un nodule riche en Y-Ti
- (c) Analyse d'un nodule riche en Ti

Ce type de morphologie a été observé pour toutes les températures de 880 °C à 1230 °C et pour toutes les durées d'oxydation. Seules les tailles des nodules, les densités des nodules ainsi que les épaisseurs des couches d'alumine varient.

Pour l'échantillon oxydé à 880 °C, la couche d'oxyde d'aluminium n'est plus monophasée et des particules supplémentaires d'alumine apparaissent. Un exemple d'une telle particule, présentant une morphologie aciculaire, est illustré à la figure IV-8. La présence de ce type de particules est associée à l'analyse DRX présentée précédemment, ce qui permet de conclure qu'elles sont essentiellement constituées d'alumine  $\theta$ .

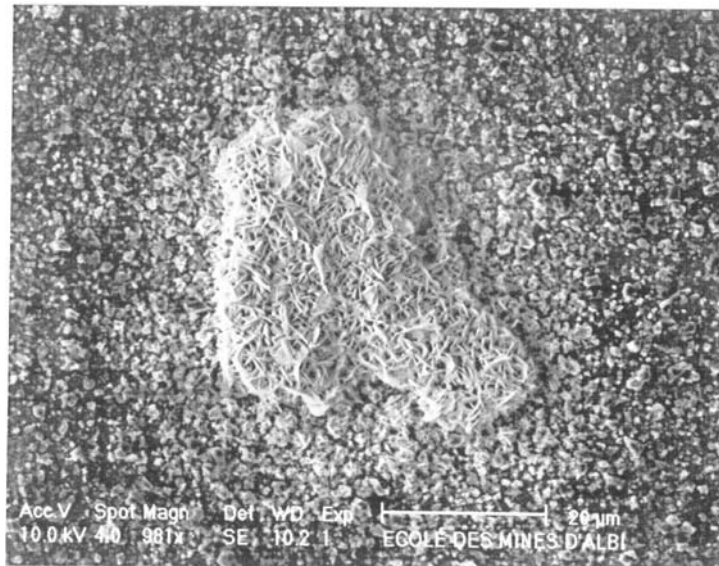


Figure IV- 8: Morphologie de surface d'un échantillon oxydé 200 heures à 880 °C

Les éléments constituant la couche d'oxyde ont été déterminés par des analyses EPMA des sections des échantillons (figure IV-9). Pour un échantillon oxydé 240 heures à 880 °C, des régions riches en titane et en yttrium sont observées à l'intérieur de la couche

d'oxyde. Ces concentrations localisées de titane et d'yttrium sont présentes dans la couche d'oxyde de tous les échantillons, quelle que soit la température d'oxydation.

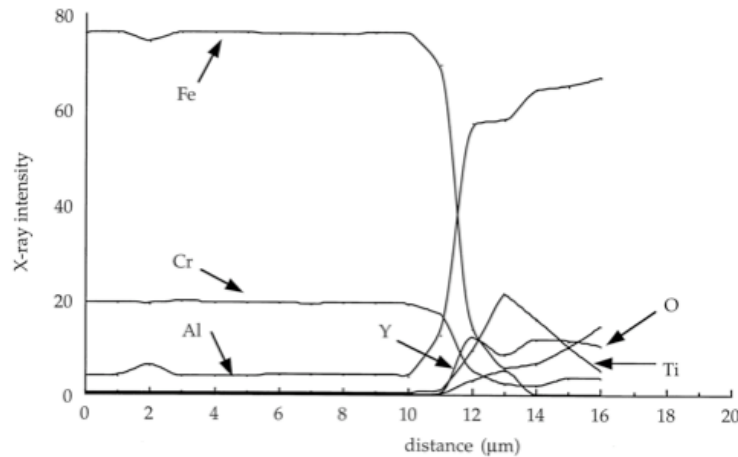


Figure IV- 9: Analyse EPMA de la couche d'oxyde et du substrat sous-jacent d'un échantillon oxydé 240 heures à 880 °C

La figure IV-10 (a) montre une micrographie de la section d'une couche d'oxyde formée après 100 heures à 1400 °C. Au sein de la couche d'oxyde, on note la présence d'une particule ayant un contraste différent de celui de l'alumine. Les figures IV-10 (b), (c), (d) et (e) donnent la distribution d'oxygène, d'aluminium, de titane et d'yttrium au voisinage et à l'intérieur de cette particule. Les résultats montrent que la particule contient principalement du titane, de l'yttrium et de l'oxygène ce qui suggère la formation d'un oxyde mixte contenant du titane et de l'yttrium pendant l'oxydation. Cet oxyde est du même type que celui, formé à la surface de la couche d'alumine, comme l'ont montré les figures IV-6 et IV-7.

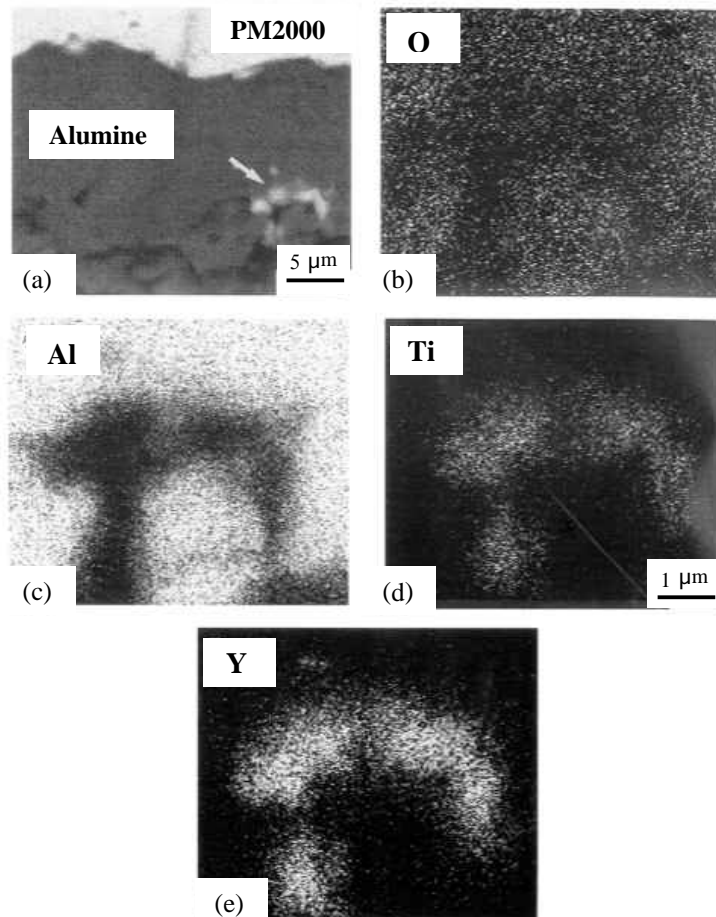


Figure IV- 10: Analyses EPMA de la section de la couche d'oxyde d'un échantillon exposé 100 heures à 1400 °C

(a) Image MEB correspondante

(b) Oxygène

(c) Aluminium

(d) Titane

(e) Yttrium

La croissance d'une couche continue d'alumine assurant la protection physico-chimique du matériau est contrôlée principalement par la diffusion interne des oxydants via les joints de grains de l'oxyde. La présence de nodules mixtes composés de titane et d'yttrium à la surface de la couche d'oxyde indique également une diffusion de cation au travers de la couche d'oxyde. Cependant, comme le montrent les figures IV-7 (b) et (c), la croissance externe, provoquant la formation des nodules, se produit seulement de manière locale et jamais sur la surface entière de la couche. Cela indique que la diffusion des cations est limitée. La tendance du titane et de l'yttrium à former des oxydes mixtes peut être liée à la haute stabilité thermodynamique de ces oxydes. Ceci pourrait rendre compte de la présence de particules riches en Ti et Y, non seulement en surface mais aussi à l'intérieur de la couche.

Ces composés, formés principalement au niveau des joints de grains, peuvent bloquer la diffusion des cations ce qui limite fortement leur déplacement au travers de la couche. D'après la littérature [98 (Nickel), 99 (Christensen)], la présence de composés riches en yttrium peut expliquer le changement des mécanismes de croissance entre des alliages

contenant de l'yttrium et ceux qui en sont exempts. Ainsi, la résistance optimale à l'oxydation serait directement liée à la quantité et à la distribution de l'yttrium dans la couche d'oxyde. Les essais ont montré que le taux de croissance de la couche d'oxyde à 880 °C est plus élevée que celui attendu. Bien que beaucoup de résultats disponibles dans la littérature montrent une forte tendance à l'oxydation parabolique dans la plage 800-1100 °C, une déviation de la constante d'oxydation parabolique par rapport à une relation de type Arrhenius pour les alliages FeCrAl ODS et NiAl est souvent reportée. Les hautes valeurs des constantes d'oxydation paraboliques pour l'oxydation des alliages NiAl à des températures inférieures à 1000 °C sont attribuées à la présence d'alumine  $\theta$  métastable [100 (Rybocki)]. Pour les alliages FeCrAl ODS, la littérature donne deux hypothèses pour expliquer cette déviation. La première est que la quantité d'yttrium n'est pas suffisante pour bloquer efficacement les cations à des températures voisines de 900 °C. La seconde explique ce phénomène par la formation d'alumine  $\theta$  métastable, similaire à celle produite dans les alliages NiAl. Les analyses DRX, confirmées par les observations MEB, ont montré la présence d'alumine  $\theta$  à 880 °C. Ainsi, il est vraisemblable que le changement de mécanisme de croissance de la couche d'oxyde soit dû au changement de structure de l'alumine produite.

#### **1.4 Conditions de perte d'adhérence de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Tous les essais menés à des températures de 880 à 1150 °C confirment la très bonne résistance à l'oxydation du PM2000. Dans cette gamme de température, l'exposition à l'air provoque la formation d'une couche d'oxyde adhérente dont le taux de croissance est faible. La bonne adhérence de cette couche est déduite du fait qu'aucun écaillage significatif n'a été observé durant les phases de refroidissement des échantillons.

Pour les températures supérieures la couche d'oxyde a tendance à se fissurer et à s'écailler au cours du refroidissement des échantillons jusqu'à la température ambiante. L'amplitude de l'écaillage est d'autant plus importante que la température d'oxydation est élevée. Deux exemples de figure d'écaillage sont présentés à la figure IV-11 (a) et (b) pour des échantillons respectivement oxydés à 1300 °C pendant 394 heures et à 1400 °C pendant 168 heures, puis refroidis jusqu'à la température ambiante. Dans les deux cas, on constate que la couche d'oxyde s'est endommagée par écaillage. Les micrographies font apparaître des zones intègres pour lesquelles aucun écaillage ne s'est produit, des zones entièrement écaillées laissant apparaître le substrat nu et des zones endommagées résultant d'une rupture au sein même de la couche d'alumine. L'écaillage de l'alumine, qui se fait soit de manière cohésive dans la couche d'oxyde, soit adhésive à l'interface métal/oxyde est provoqué par les contraintes engendrées par la différence des coefficients de dilatation thermique du substrat métallique et de l'alumine.

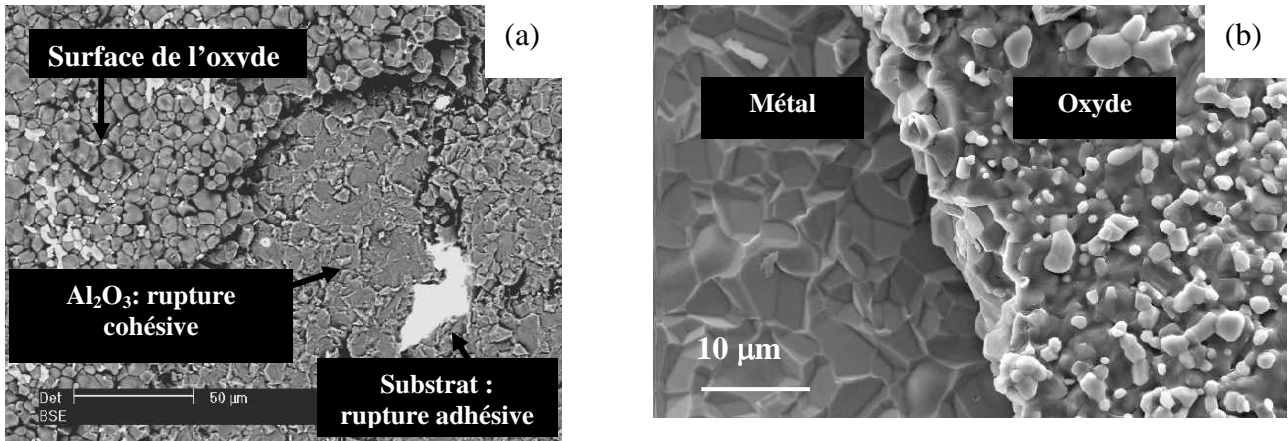


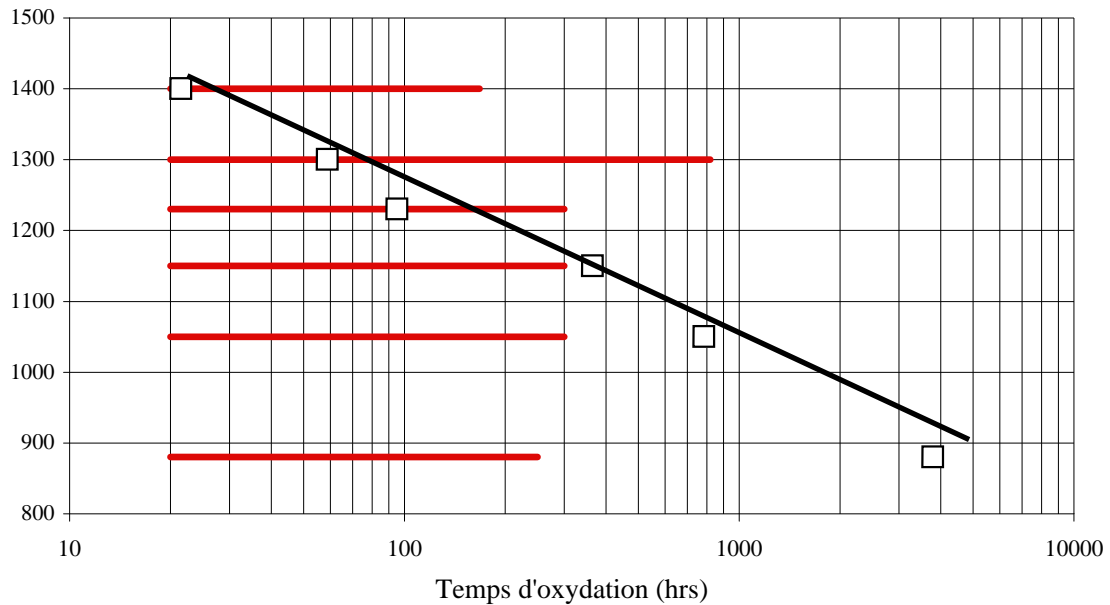
Figure IV- 11: Morphologie de surface d'un échantillon illustrant en détail une zone écaillée

(a) Oxydé 168 heures à 1400°C

(b) Oxydé 384 heures à 1300°C

Ces observations montrent que l'écaillage de la couche d'oxyde semble gouverné par deux paramètres importants qui sont par ailleurs interdépendants : l'amplitude du choc thermique imposé à l'échantillon et l'épaisseur de la couche d'oxyde. Dans le cas où les échantillons sont refroidis jusqu'à température ambiante, l'amplitude du choc est directement liée à la température d'oxydation ( $\Delta T = T_{ox} - T_{amb.}$ ). Nous verrons par la suite que le retour jusqu'à température ambiante n'est pas requis pour générer de l'écaillage mais qu'il existe une température critique atteinte lors du refroidissement pour laquelle s'initie l'écaillage ( $T_c$ ). A cette température sera associée une amplitude critique de choc thermique ( $\Delta T_c = T_{ox} - T_c$ ). Par ailleurs, la température d'oxydation, associée à la durée d'oxydation, détermine quant à elle l'épaisseur de la couche d'oxyde. A partir de ces considérations, nous avons tenté de construire une abaque permettant de déterminer les conditions d'oxydation (température d'oxydation et durée d'oxydation) susceptibles de provoquer la perte d'adhérence de la couche d'alumine se traduisant par un endommagement par écaillage. Pour cela, la durée d'oxydation à 1300 °C nécessaire à générer un écaillage a été déterminée et l'épaisseur d'oxyde correspondante a été utilisée pour calculer les durées d'oxydation nécessaires aux autres températures étudiées. Cet abaque, exclusivement basée sur des considérations liées à l'épaisseur de la couche d'oxyde, est présentée à la figure IV-12. Elle permet de distinguer, pour un couple température/durée d'oxydation donnée, deux domaines déterminant respectivement les conditions d'adhérence et d'écaillage de la couche d'oxyde. Les conditions d'oxydation étudiées sont reportées sur le graphe (par les traits pleins horizontaux). Cette représentation confirme la parfaite adhérence de l'alumine pour des températures d'oxydation de 880 °C à 1150 °C et une durée d'oxydation inférieure ou égale à 300 heures. Au-delà, à 1230 °C et plus encore à 1300 °C et 1400 °C, la perte d'adhérence est effective respectivement après des durées d'oxydation de 105, 60 et 20 heures.

Cette approche permet de choisir une température et des durées d'oxydation optimales pour l'étude de l'écaillage de l'alliage, objet du paragraphe 3. Une température de maintien de 1300 °C et des temps de maintiens variés de 194 à 819 heures ont été sélectionnés. Ces conditions représentent en effet un bon compromis entre des durées d'oxydation (et donc des durées des essais) raisonnablement courtes et une température suffisamment basse par rapport au point de fusion de l'alliage garantissant une stabilité métallurgique du substrat acceptable.



*Figure IV- 12: Abaque donnant les conditions d'écaillage en fonction du temps et de la température d'oxydation*

Au-delà des conditions d'oxydation et de choc thermique imposés aux échantillons, le paramètre mécanique qui contrôle la perte d'adhérence de l'oxyde est la ténacité de l'alumine quand l'endommagement résulte de la rupture de la couche elle-même ; ou bien la ténacité de l'interface métal/oxyde quand c'est la zone de liaison entre le substrat métallique et l'alumine qui rompt préférentiellement. En effet, dans les deux cas, c'est l'amorçage et la propagation d'une ou de plusieurs fissures qui conduit à l'écaillage. La ténacité de l'oxyde d'aluminium est un paramètre relativement bien documenté dans la littérature [101 (Lesage)]. Par contre, il est extrêmement délicat de mesurer expérimentalement la ténacité apparente d'une interface entre deux matériaux de nature différente. Ce paramètre peut être estimé en indentant précisément la zone interfaciale afin de générer l'apparition d'une fissure. Une méthode expérimentale, initialement développée pour des revêtements durs de NiCr, est proposée par Lesage [101 (Lesage)]. Elle a été récemment appliquée avec succès au cas du système Ni/NiO [59 (Lours)]. Dans ce cas précis, la haute pureté du nickel (99,998 %) permet d'obtenir des couches d'oxyde de nickel de fortes épaisseurs (122 – 336  $\mu\text{m}$ ) lors de maintiens prolongés (96 – 336 heures) à 1200 °C. L'épaisseur conséquente de la couche d'oxyde offre la possibilité de réaliser des indentations interfaciales avec une relative facilité. Dans le cas de l'alliage alumino-formeur étudié, développant, dans les conditions d'oxydation abordées, des couches d'alumine de faible épaisseur (17  $\mu\text{m}$  – 36  $\mu\text{m}$ ), il est particulièrement difficile, pour des raisons pratiques, de réaliser proprement ce type d'expérimentation. En revanche, les systèmes de barrières thermiques, caractérisés par des épaisseurs de revêtement proches de 200  $\mu\text{m}$ , sont parfaitement adaptés et compatibles avec une telle approche. Dans cette optique, le paragraphe suivant a pour objet d'évaluer la ténacité interfaciale de systèmes de barrières thermiques, après différents traitements de vieillissement en oxydation isotherme.

## **1.5 Conclusion**

L'analyse du comportement en oxydation de l'alliage PM2000 à différentes températures (880 °C-1400 °C) et selon des durées variables montrent que :

- L'alliage présente des cinétiques d'oxydation paraboliques,
- L'alumine produite est essentiellement de l'alumine  $\alpha$  sauf pour la température de 880°C où quelques particules d'alumine  $\theta$  sont détectées. Des nodules riches en titane et en yttrium sont également présents soit en surface externe de l'alumine soit au sein même de l'alumine,
- Il existe un seuil en épaisseur en deçà duquel aucun écaillage significatif ne se produit. Ce seuil (voisin de 7,5  $\mu\text{m}$ ) est lié à la température et à la durée d'oxydation. Une abaque, permettant de déterminer les couples température-durée d'oxydation, est proposée et utilisée pour sélectionner les conditions d'oxydation destinées à l'étude détaillée de l'écaillage de l'alliage (température d'oxydation de 1300 °C et durée d'oxydation comprise entre 194 et 819 heures)



## 2 Ténacité apparente des TBC EB-PVD

L'adhérence de la couche céramique dans les systèmes barrières thermiques est conditionnée, en grande partie, par les modifications microstructurales de la couche d'oxyde placée entre la sous-couche et la céramique. En effet, avec l'augmentation du nombre de cycle et du temps passé à haute température, la couche d'oxyde évolue et peut conduire à l'écaillage de la protection thermique par une fissuration s'amorçant et se propageant à l'interface couche d'oxyde/céramique. Ainsi, cette couche d'oxyde apparaît comme le point défaillant du système multicouche.

Afin d'obtenir des informations sur l'adhérence de la couche de céramique, plusieurs types d'essais peuvent être réalisés, parmi lesquels les essais d'indentation interfaciale [101 (Lesage)]. Cette méthode, utilisée par Chicot et al pour l'étude de l'adhésion de différents types de revêtements, permet notamment d'obtenir une valeur de la ténacité apparente. Dans notre cas, l'épaisseur relativement importante des barrières thermiques (presque 200  $\mu\text{m}$ ) par rapport à celle de la couche d'oxyde sur le PM2000 (moins de 25  $\mu\text{m}$  pour 400 heures d'oxydation) offre la possibilité de réaliser ces essais d'indentation interfaciale. Cette partie de l'étude décrit donc le principe de ce type d'essai puis les résultats obtenus en utilisant cette méthode pour la caractérisation de l'influence du vieillissement à haute température sur l'adhérence des barrières thermiques EB-PVD.

### 2.1 Principe de l'indentation interfaciale

Le but de l'essai est de provoquer la décohésion du revêtement de son substrat par la création d'une fissure, dont la longueur est ensuite mesurée. L'indentation peut être réalisée soit sur le revêtement à la surface de l'échantillon [102 (Davis)], soit dans le substrat au voisinage de l'interface substrat/revêtement [103 (Colombon)], soit encore directement à l'interface substrat/revêtement [101 (Lesage)]. La figure IV-13 (a) représente schématiquement cette dernière méthode. L'indentation se fait au niveau de la couche d'oxyde car c'est la zone de rupture la plus fréquente dans ces systèmes.

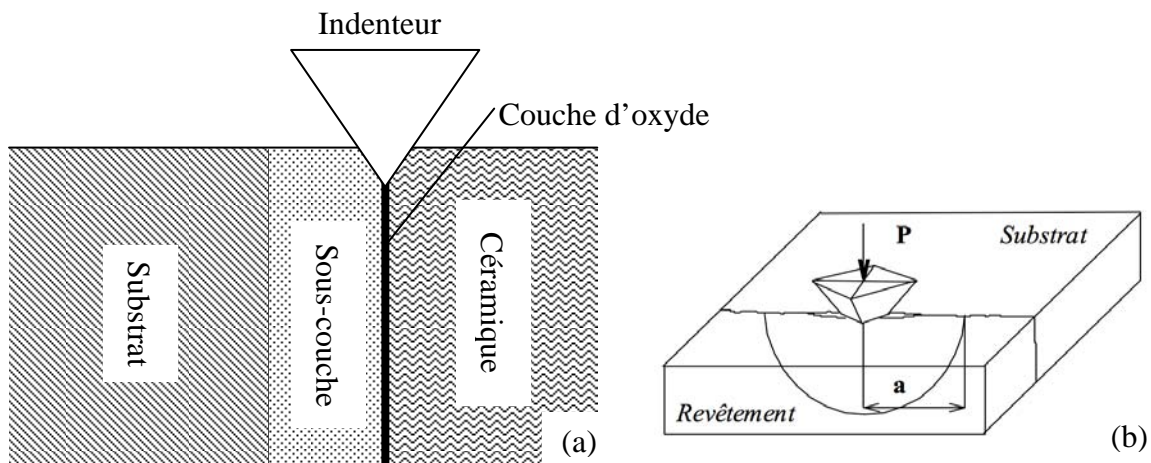


Figure IV- 13(a) Principe de l'indentation interfaciale des barrières thermiques  
(b) Illustration de la forme caractéristique de la fissure créée [106( Pertuz)]

La fissure générée dans le plan de l'interface est de forme semi-circulaire (figure IV-13 (b)) comme l'ont montré les travaux d'Ostojic [104 (Ostojic)] et de Richars [105 (Richard)]

La charge minimale nécessaire pour générer la fissure lors de l'indentation est appelée « charge critique » ( $P_c$ ). Si la charge appliquée est inférieure à  $P_c$ , on retrouve simplement une empreinte résultant de la pénétration de l'indenteur ; si elle est supérieure ou égale à  $P_c$ , une fissure dont l'origine se situe au niveau de l'empreinte est alors créée. Généralement, celle-ci se développe de manière symétrique de part et d'autre de l'empreinte. Enfin, l'accroissement de la charge appliquée entraîne une augmentation de la longueur de la fissure et peut mener à la délamination complète de la barrière thermique.

Connaissant la charge critique et la longueur des fissures, il est possible d'évaluer l'adhésion en calculant la ténacité apparente de l'interface ( $K_{ca}$ ). Pour cela, on utilise une expression initialement développée par Anstis [107 (Anstis)] valable pour la plupart des matériaux et employée par Chicot dans le calcul de la ténacité de l'interface entre un substrat et un revêtement sous la forme :

$$K_{ca} = 0,015 \frac{P_c}{a_c^{3/2}} \left( \frac{E}{H} \right)_i^{1/2} \quad \text{Equation IV- 4}$$

où :

- $P_c$  est la charge critique,
- $a_c$  est la longueur de la fissure pour à  $P_c$ ,
- $E$  est le module d'Young,
- $H$  est la dureté,
- $i$  indique un paramètre relatif à l'interface.

La valeur du rapport ( $E/H$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$\left( \frac{E}{H} \right)_i^{1/2} = \frac{\left( \frac{E}{H} \right)_S^{1/2}}{1 + \left( \frac{H_S}{H_R} \right)^{1/2}} + \frac{\left( \frac{E}{H} \right)_R^{1/2}}{1 + \left( \frac{H_R}{H_S} \right)^{1/2}} \quad \text{Equation IV- 5}$$

où  $S$  indique les paramètres relatifs à la sous-couche et  $R$  ceux relatifs à la couche d'oxyde.

## 2.2 Conditions expérimentales

Les détails concernant la préparation des échantillons sont exposés dans le chapitre II paragraphe 1.2.1. Les vieillissements ont été effectués en condition isotherme, sous air, dans un four à résistances à la température de 1150 °C. Les vitesses de chauffe et de

refroidissement sont respectivement de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{sec}^{-1}$  et de  $1,2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{sec}^{-1}$ . Trois durées d'oxydation ont été retenues : 30, 60 et 110 heures. Un échantillon non vieilli a également été caractérisé. Les essais sont réalisés sur une machine de microdureté équipée d'un indenteur de type Vickers.

## 2.3 Résultats

La détermination de la charge critique pour un échantillon donné se fait en trois étapes. Tout d'abord, il est nécessaire de réaliser une série d'indentations en faisant varier la charge appliquée. Un minimum de deux essais est réalisé pour chaque charge. Ensuite, des observations MEB permettent de mesurer la valeur des deux paramètres caractéristiques de l'indentation,  $2b$  qui correspond à la dimension de l'empreinte et  $2a$  la longueur de l'éventuelle fissure (figure IV-14). La moyenne des différentes valeurs de  $a$  et  $b$  obtenues pour une même charge est retenue.

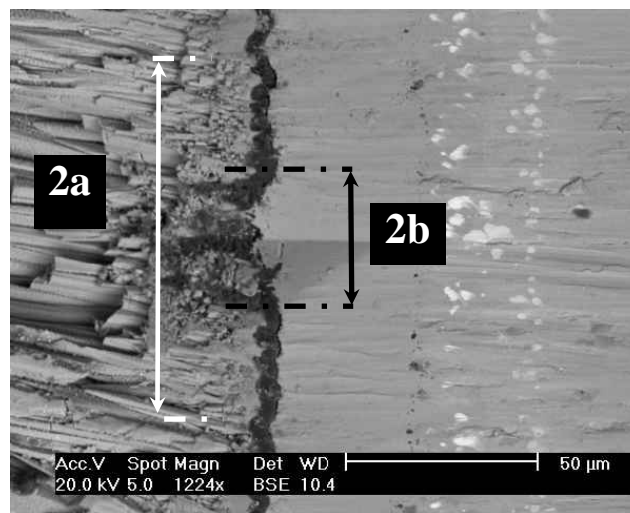


Figure IV- 14: Image MEB de l'empreinte Vickers et de la fissure après essai d'indentation

Enfin, sur un même graphique, représenté sur la figure IV-15, sont tracées :

- l'évolution de la taille des empreintes en fonction de la charge appliquée ( $\ln b = f(\ln P)$ ). L'ensemble des données issues de la campagne d'essai (pour tous les échantillons et toutes les charges) sont regroupées afin de former une droite maîtresse. Cette droite est appelée « droite de dureté apparente » car elle correspond à la relation entre  $P$  et  $a$ ,
- les évolutions des longueurs des fissures en fonction de la charge appliquée ( $\ln a = f(\ln P)$ ). Une courbe est tracée pour chaque échantillon dont les durées de vieillissement diffèrent.

La relation entre  $a$  et  $P$  étant exponentielle, les droites sont tracées en logarithme afin d'obtenir des résultats exploitables. Le point d'intersection de la droite d'évolution de la longueur des fissures en fonction de la charge et de la droite de dureté apparente correspond à la valeur de la charge critique, correspondante au seuil d'amorçage des fissures.

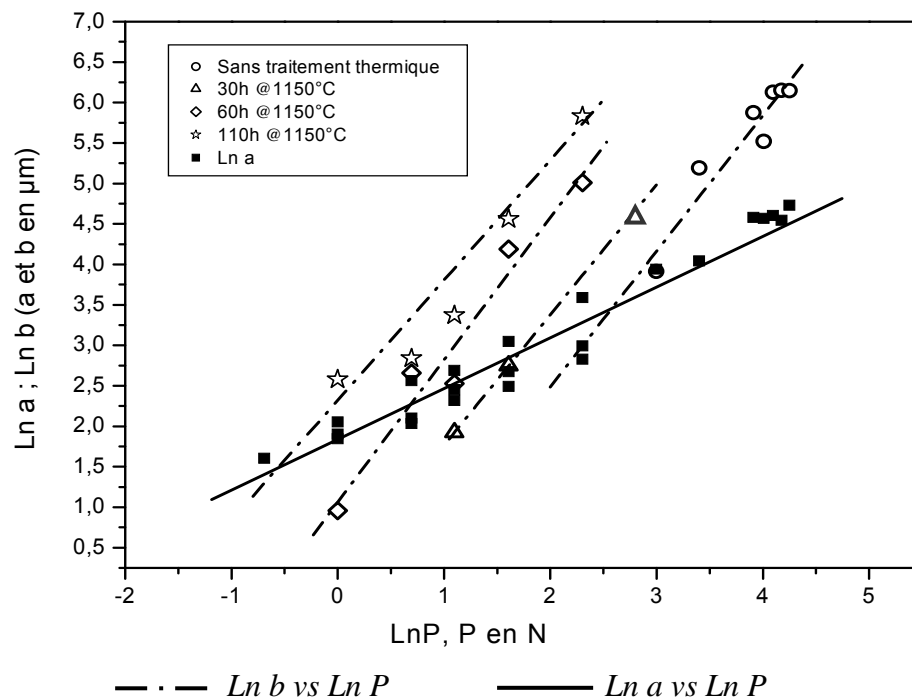


Figure IV- 15: Principe de la détermination graphique des charges critiques provoquant la délamination de la barrière thermique

Le graphe de la figure IV-16 illustre l'évolution des charges critiques en fonction des conditions de vieillissement des échantillons.

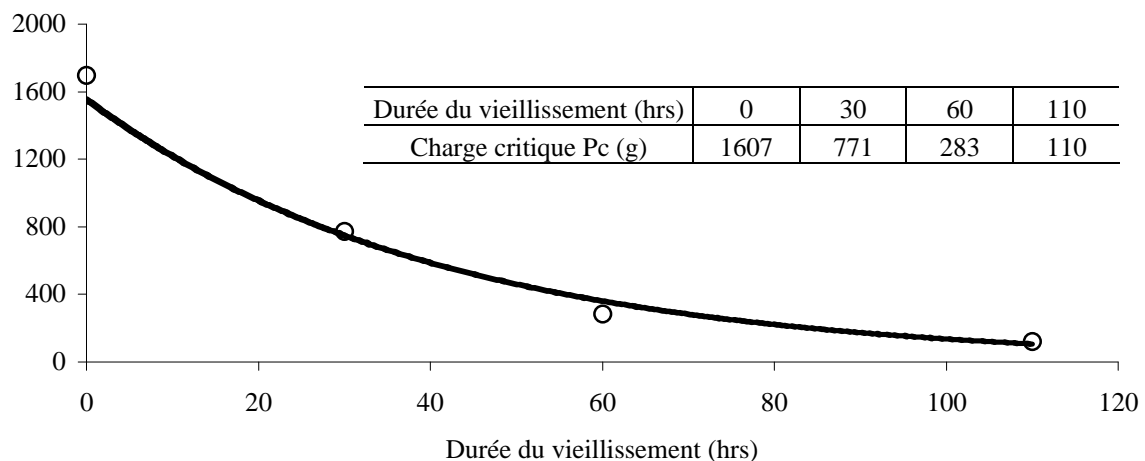


Figure IV- 16: Evolution de la charge critique  $P_c$  en fonction de la durée de vieillissement

On note une forte diminution de la charge critique entre le vieillissement à 0 et 30 heures. Cela peut être mis en relation avec la forte croissance de plus de 4  $\mu\text{m}$  de la couche

d'oxyde entre ces deux état. La charge critique continue de décroître pour les vieillissements de 60 et 110 heures mais de manière moins importante.

Le calcul de la ténacité apparente a été réalisé pour les quatre échantillons en utilisant les équations IV-4 et IV-5. Les valeurs du module d'Young ( $E_R$  et  $E_S$ ) et de la dureté ( $H_R$  et  $H_S$ ) retenues pour les calculs sont issues de la littérature et de mesures expérimentales (tableau IV-2).

	Sous-couche	Céramique
$E$ (Gpa)	200 [12 (Evans)]	53,3 [108 (Guo)]
$H$ (Gpa)	9,4 (mesure expérimentale)	3,8 [108 (Guo)]

Tableau IV- 2: Valeurs du module d'Young et de la dureté utilisées pour le calcul de la ténacité

Les différentes ténacités ont ainsi été calculées et les valeurs sont reportées à la figure IV-17.

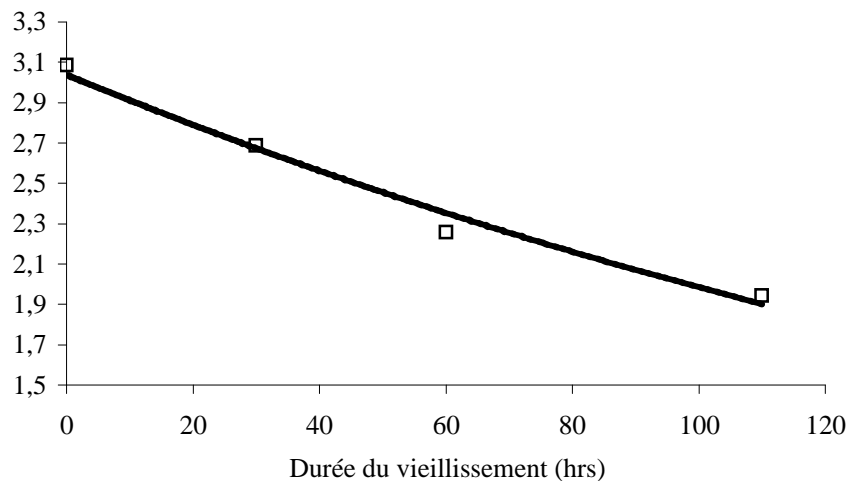


Figure IV- 17: Evolution de la ténacité en fonction de la durée du vieillissement

La ténacité de l'interface couche d'oxyde/céramique décroît avec la durée du vieillissement. Ce comportement est à relier aux modifications morphologiques de la couche d'oxyde conséquence de l'oxydation à haute température. La fragilisation de cette zone est causée en grande partie par l'augmentation de son épaisseur mais également par le phénomène de plissement (rumpling) résultant de l'état de contrainte dans le système. Ce phénomène entraîne la formation de cavités et de microfissures altérant les caractéristiques de la couche d'oxyde.

Les valeurs calculées de la ténacité apparente semblent être cohérentes avec les valeurs mentionnées par [71 (Stiger)] et [109 (Zhou)] qui ont caractérisé des systèmes similaires.

L'indentation interfaciale a été utilisée ici pour la caractérisation de l'adhérence de TBC EBPVD et l'étude de l'influence de la durée de vieillissement. Les essais sont relativement simples à mettre en oeuvre. Ils permettent d'obtenir des résultats fiables et concrets et renseignent sur l'état de l'interface sous-couche/zircone après un vieillissement donné.

## 3 Ecaillage du PM2000

### 3.1 Introduction

Cette partie est entièrement consacrée à l'étude de l'écaillage du PM2000 oxydé à 1300 °C selon des durées variables, en condition isotherme et en condition cyclique. Dans un premier temps, les températures critiques d'écaillage de cet alliage sont déterminées en fonction de la durée d'oxydation. L'analyse de ces résultats, confrontée au dépouillement des séquences vidéo enregistrées lors des phases de refroidissement, permet d'identifier le mode préférentiel d'endommagement par écaillage. Ensuite, l'exploitation des données obtenues lors de différents types de séquence vidéo conduit à proposer une approche énergétique du mécanisme d'écaillage préférentiel. Enfin, l'influence de différents paramètres, intrinsèques aux matériaux - *i.e.* l'épaisseur de la couche d'oxyde, la microstructure et l'état de surface du substrat sous-jacent - ou extrinsèques aux matériaux - *i.e.* la vitesse de refroidissement - sur la propension de l'alliage à s'écailler est étudiée.

### 3.2 Températures critiques d'écaillage

Ce paragraphe présente les résultats obtenus lors d'essais réalisés en condition isotherme dans le but de déterminer les températures critiques d'écaillage ( $T_c$ ) en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde ( $\xi$ ). La température critique d'écaillage est la température atteinte au cours du refroidissement à partir de laquelle commencent à se produire les phénomènes d'écaillages. C'est une donnée nécessaire au calcul de plusieurs paramètres relatifs aux mécanismes d'écaillage.

#### 3.2.1 Conditions expérimentales

Quatre échantillons ont été oxydés à 1300 °C sous air du laboratoire pendant 194 heures (8 jours), 264 heures (11 jours), 362 heures (15 jours) et 819 heures (34 jours). Ces conditions d'oxydation conduisent respectivement à la formation de couches d'alumine de 17, 20, 24 et 36  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les rampes de montée et de descente en température sont identiques pour tous les échantillons. Celles-ci sont illustrées par la figure IV-18.

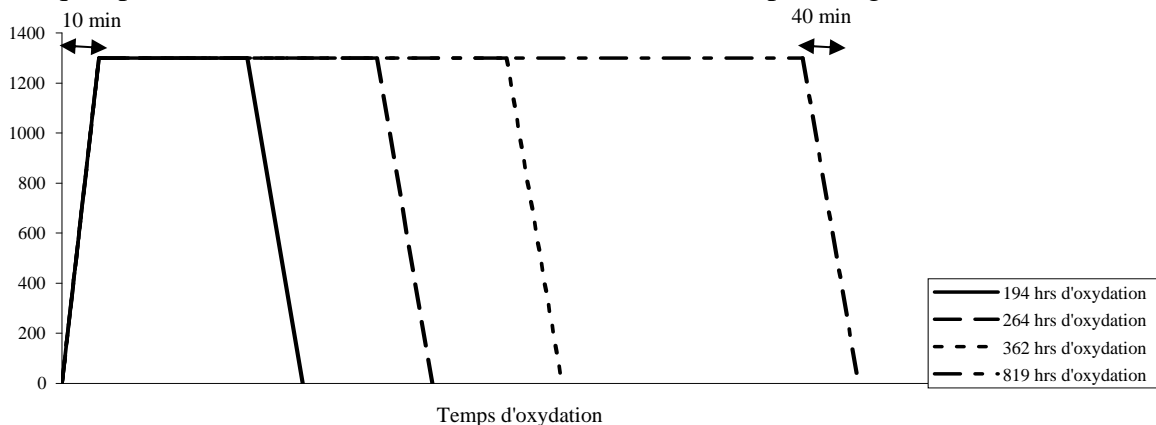


Figure IV- 18: Cycles réalisés sur les quatre échantillons

La vitesse de chauffe rapide ( $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{sec}^{-1}$ ) est obtenue en introduisant les échantillons directement dans le four préalablement porté à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La température de palier est atteinte en 11 minutes. Le refroidissement se fait à l'extérieur du four, en déposant les échantillons sur une sole en matériau céramique. Pendant la phase de refroidissement, la température des échantillons est enregistrée. Dans ces conditions de convection naturelle, ils atteignent la température ambiante en 40 minutes environ (vitesse de  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{sec}^{-1}$ ). C'est pendant cette phase de refroidissement que la caméra vidéo est déclenchée afin de suivre en temps réel l'évolution de la surface oxydée et d'enregistrer les phénomènes d'écaillage susceptibles de se produire.

### 3.2.2 Détermination des températures critiques d'écaillage

Déterminer les températures critiques requiert de connaître le seuil à partir duquel débute l'écaillage. Pour cela, les images issues des séquences vidéo sont analysées afin d'identifier les fractions écaillées à chaque instant du refroidissement. L'enregistrement en continu de l'évolution des températures lors des essais permet de relier chaque image à la température des échantillons observés. La figure IV-19 donne un exemple de ce type d'analyse.

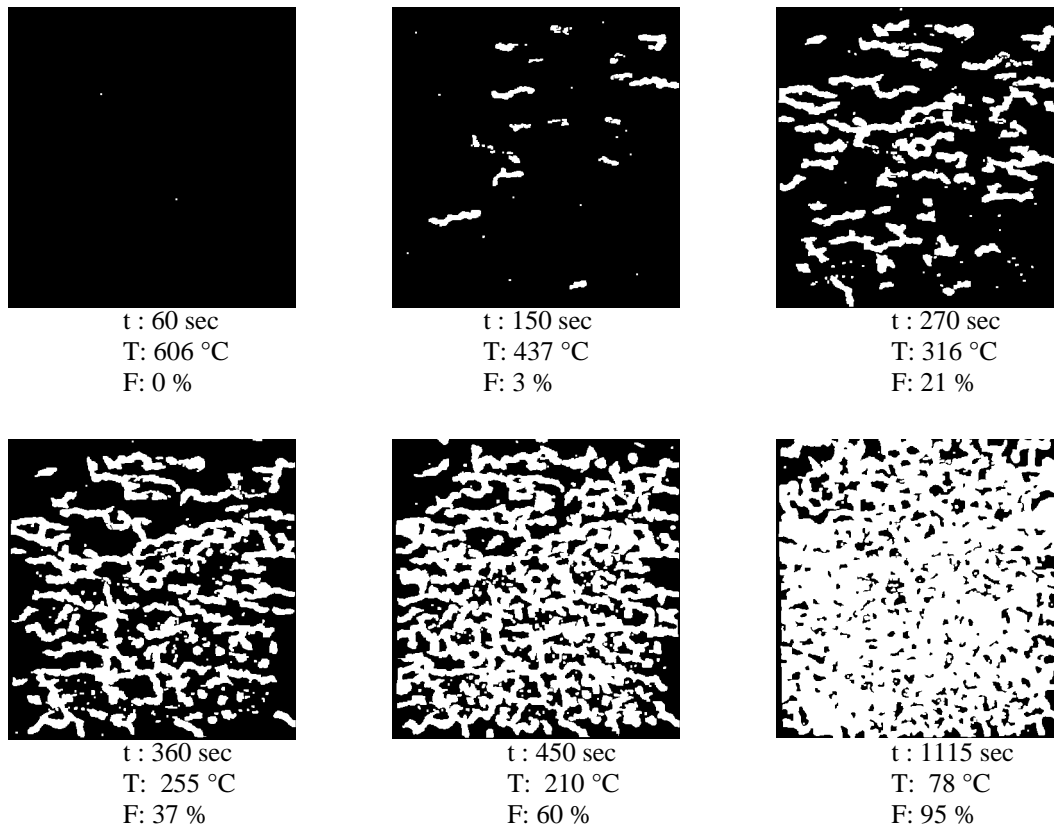


Figure IV- 19: Images extraites d'une séquence vidéo et binarisées par analyse d'images

Six images ont été extraites de la séquence totale. Elles ont été binarisées afin de distinguer les zones écaillées de contraste blanc et les zones non écaillées de contraste noir. Le temps écoulé depuis la sortie du four, la température de l'échantillon correspondante et la fraction surfacique écaillée sont indiquées sur chaque image.

Pour déterminer le seuil d'écaillage, une valeur de la fraction surfacique écaillée arbitraire de 1% est retenue. Les températures critiques d'écaillage peuvent alors être déterminées graphiquement, en exploitant les données de la figure IV-20 donnant l'évolution des fractions écaillées des quatre échantillons en fonction de la température ; ou bien en mettant en correspondance les images à 1% d'écaillage avec l'enregistrement synchrone de la température (insert de la figure IV-20).

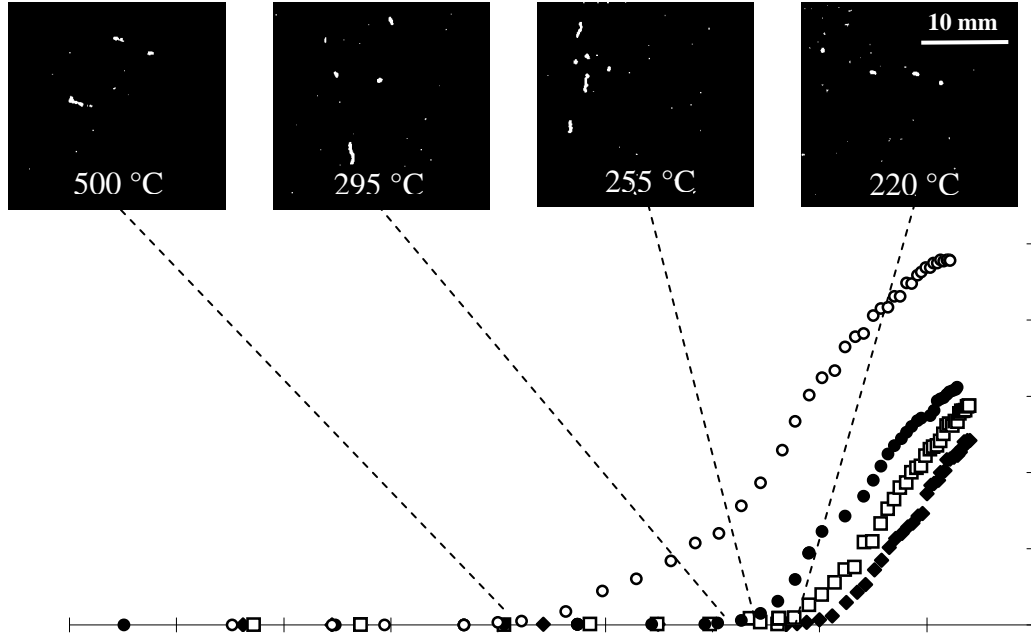


Figure IV- 20 Evolution des fractions écaillées en fonction de la température en cours de refroidissement et images extraites des séquences vidéo correspondant à 1% d'écaillage

La température critique d'écaillage est d'autant plus élevée que l'épaisseur de la couche d'oxyde est forte. Ceci suggère que le niveau de contrainte dans l'oxyde est plus important quand la couche est plus épaisse. Une première approche thermolastique permet d'évaluer l'état de contrainte dans la couche d'oxyde selon le modèle suivant :

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox} \Delta\alpha \Delta T}{(1-\nu)(1 + \frac{E_{ox} \xi}{E_m h})} \text{ Equation IV- 6 , où } h \gg \xi \text{ et donc } \frac{E_{ox} \xi}{E_m h} \approx 0 \text{ Equation IV- 7}$$

avec :

- $E_{ox}$  et  $E_m$  sont les modules d'Young de l'oxyde et du substrat,
- $\Delta\alpha$  est la différence des coefficients d'expansion thermique du substrat et de l'oxyde,
- $\Delta T$  est la différence entre la température d'oxydation et la température pour laquelle le calcul est réalisé,
- $\nu$  est le coefficient de poisson,
- $\xi$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde,
- $h$  est la demi épaisseur du substrat.



Ce modèle exprime la contrainte moyenne dans la couche d'oxyde à une température donnée en fonction des caractéristiques de la couche et du substrat. Dans notre cas, l'épaisseur du substrat est très fortement supérieure à celle de la couche d'oxyde, puisque que  $\varepsilon_{\text{substat}} = 6000 \mu\text{m}$  et  $17 \mu\text{m} \leq \varepsilon_{\text{oxyde}} \leq 36 \mu\text{m}$ . Le terme  $E_{\text{ox}} \cdot \xi / E_m \cdot h$  peut donc être raisonnablement négligé, ce qui tend à montrer que les contraintes dans la couche d'oxyde sont indépendantes de son épaisseur. C'est plus vraisemblablement la probabilité de rencontrer, dans la couche ou à l'interface entre le substrat et l'oxyde, un défaut susceptible d'initier une fissure, qui croît avec l'épaisseur de la couche et qui peut traduire la plus forte propension à l'écaillage quand l'épaisseur d'oxyde augmente.

Pour rendre compte de cela, il convient d'envisager les modèles énergétiques dans lesquels l'énergie de rupture de l'interface métal/oxyde est prise en considération. Dans ces modèles, la température critique d'écaillage est donnée par :

- pour le mode d'écaillage par cloquage (buckling) :

$$\Delta T_{cb} = \left( \frac{1,052 \cdot \xi^4}{R^4} + \frac{1,041 \cdot \gamma_F}{E_{\text{ox}} \cdot \xi} \right)^{1/2} \frac{1}{\Delta \alpha} \quad \text{Equation IV- 8}$$

- pour le mode d'écaillage par fissuration (wedging) :

$$\Delta T_{cw} = \left( \frac{\gamma_F}{\xi \cdot E_{\text{ox}} \cdot (\Delta \alpha)^2 \cdot (1 - \nu_{\text{ox}})} \right)^{1/2}, \quad \text{Equation IV- 9}$$

La figure IV-21 donne la variation de la température critique d'écaillage en fonction de la durée de maintien à 1300 °C. On remarque que dans le domaine d'épaisseur d'oxyde étudié, cette température est proportionnelle à la durée d'oxydation. L'alliage présentant des cinétiques d'oxydation paraboliques, la température critique est proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur d'oxyde. Cette proportionnalité est donc représentative d'un mode d'écaillage par cloquage où  $\Delta T_{cb} \approx \xi^2$ .

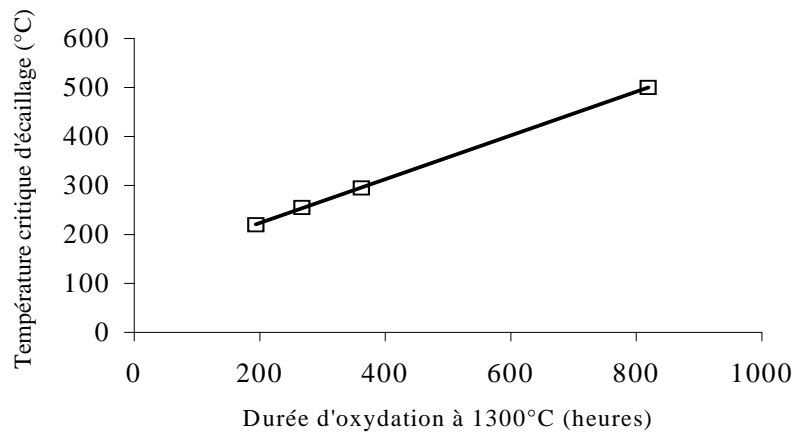


Figure IV- 21: Evolution de la température critique d'écaillage avec la durée d'oxydation

### 3.3 Observations microstructurales

Les observations *post mortem* à la loupe binoculaire ainsi que l'analyse des séquences vidéo permettent de confirmer l'hypothèse que le processus préférentiel d'écaillage correspond bien au mode de cloquage (buckling). Les deux images de la figure IV-22 illustrent une même zone de la couche d'oxyde après oxydation à 1300 °C pendant 384 heures (épaisseur d'oxyde environ 25 µm), puis refroidissement jusqu'à température ambiante.

L'image (a) est obtenue grâce à une observation verticale de l'échantillon (tilt 0°) alors que l'image (b) est réalisée en inclinant l'échantillon de 45 ° (tilt 45 °). La zone de contraste blanc apparaît parfaitement plane sur l'image (a). La différence de contraste avec la zone adjacente, de contraste noir, laisse cependant supposer qu'elle ne présente pas le même degré de cohésion avec le substrat. Sa morphologie ainsi que la présence d'une ombre portée au niveau du substrat, visibles sur l'image (b), montrent qu'en réalité, cette zone a perdu son adhérence puisqu'elle apparaît décollée. Il est vraisemblable que ce type d'endommagement soit le résidu d'un écaillage par cloquage (buckling), où une partie de la cloque, une fois son seuil d'instabilité atteint, s'est complètement détachée du substrat alors que l'autre partie est restée partiellement adhérente.

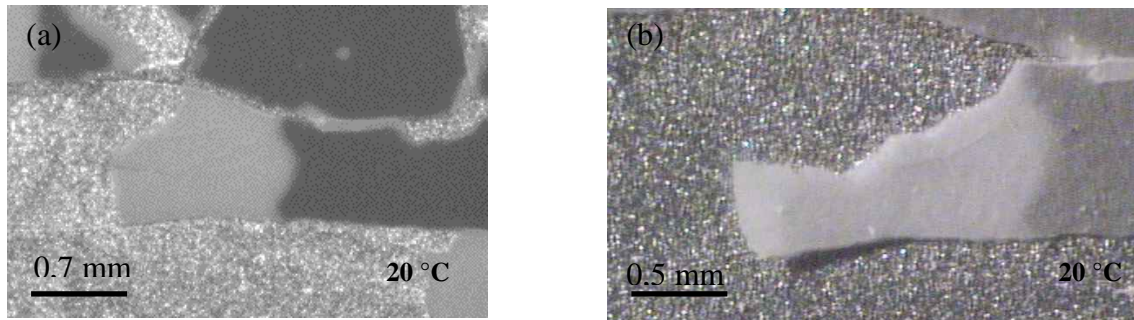


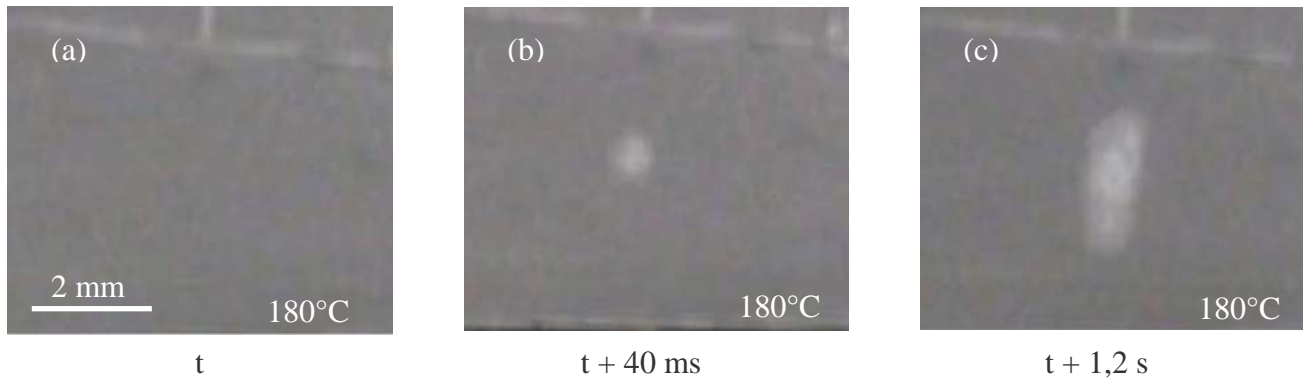
Figure IV- 22: Images à la loupe binoculaire montrant le décollement du bord de la couche d'oxyde

En amont des observations statiques à température ambiante, l'approche *in-situ* permet d'observer en temps réel et à haute température, la formation des cloques, la propagation des fissures interfaciales et la création des écailles. Une telle phase d'endommagement est illustrée à la figure IV-23.

Les images proviennent de la séquence de refroidissement d'un échantillon oxydé à 1300 °C pendant 384 heures (épaisseur d'oxyde environ 25 µm). Sur l'image (a), on remarque que la couche d'alumine est intacte et qu'aucun écaillage n'a eu lieu. En effet, la surface de la couche présente un contraste uniforme indiquant l'absence d'endommagement.

Sur l'image (b), correspondant à un incrément temporel de 0,04 s par rapport à l'image initiale, on note la présence d'une zone circulaire d'environ 500 µm de diamètre présentant un contraste plus clair. La différence de contraste indique un changement des propriétés de réflexion de la lumière, provoqué par la présence d'une lame d'air entre le substrat et la couche d'alumine. Ceci traduit un soulèvement de la couche d'oxyde caractéristique de la formation d'une cloque. Cette cloque reste stable au cours des 29 images suivantes, soit pendant une durée de 1,16 s puis se détache du substrat sous la forme d'une écaille allongée (image (c)), de dimension bien plus importante que celle de la cloque initiale, en relation avec la propagation de fissures à l'interface substrat/alumine. Au niveau de la zone écaillée, le

contraste gris clair indique que la couche d'alumine s'est complètement détachée laissant le substrat à nu.



*Figure IV- 23: Images issues d'une séquences vidéo montrant l'apparition et l'écaillage d'une cloque sur un échantillon oxydé 384 heures à 1300°C*

La séquence illustrée à la figure IV-24, correspondant à la phase de refroidissement d'un échantillon oxydé à 1300 °C pendant 384 heures (épaisseur d'oxyde environ 25  $\mu\text{m}$ ). On observe plusieurs cloques, notées respectivement 1, 2 et 3. Le relief caractéristique de ces cloques est mis en évidence grâce à un éclairage en lumière rasante (angle d'environ 20-25 ° par rapport à la surface de l'échantillon). Contrairement à l'exemple précédent, les cloques ont ici une forme allongée. Elles se sont formées à une température supérieure à 550 °C et restent stables, pendant le refroidissement, jusqu'à une température voisine de 175 °C.

Les cloques 2 et 3 restent stables jusqu'à cette température et aucune modification de morphologie ou de taille n'est observée. En revanche, la cloque 1 présente sur l'image (b) un changement de contraste significatif indiquant qu'elle s'est détachée du substrat. L'écaillage qui en résulte provient d'un effet de concentration de contrainte au droit de la périphérie de la cloque. Ainsi, à cette température, la contrainte de cisaillement induite par la diminution de température dépasse la résistance mécanique de l'alumine et le seuil d'instabilité de la cloque 1 est atteint.

En raison de différences morphologiques et géométriques conduisant à des états de contraintes légèrement différents, les cloques 2 et 3 restent stables quelques secondes supplémentaires mais finissent par se détacher également, respectivement à des températures de 172 °C (image (c)) et 163 °C. Notons que la forme des cloques présentées ici indique une élongation préférentielle que l'on doit pouvoir mettre en relation avec la microstructure et/ou l'état de surface du substrat.

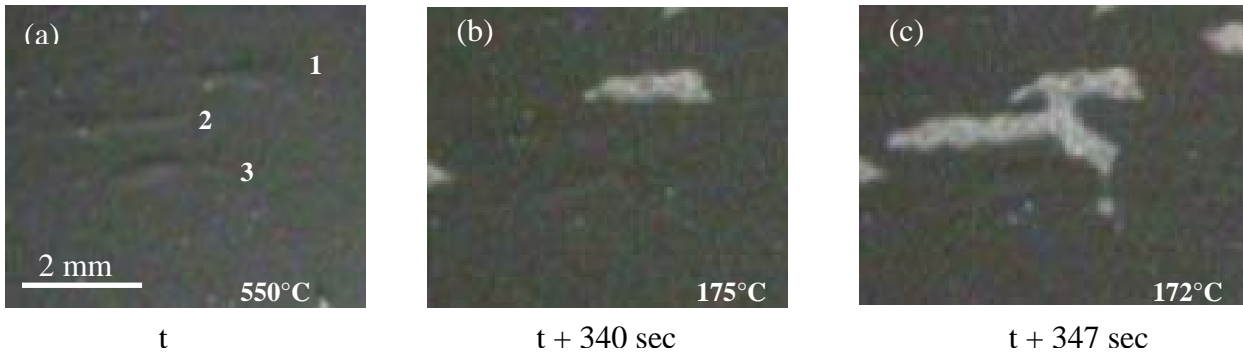


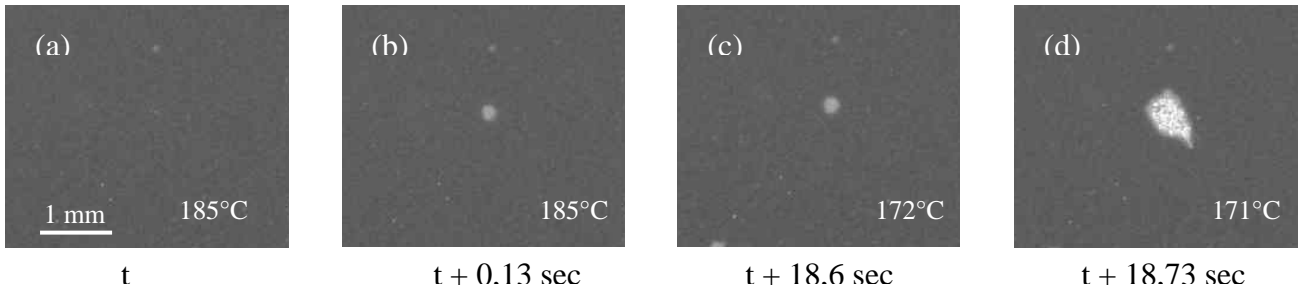
Figure IV- 24: Images issues d'une séquence vidéo montrant l'apparition et l'écaillage de plusieurs cloques pour un échantillon oxydé pendant 384 heures à 1300°C

La figure IV-25 présente un autre exemple de figure d'écaillage après retour à température ambiante. Il montre la présence de cloques formées lors du refroidissement très lent, en four pendant 6 heures, d'un échantillon oxydé pendant 300 heures à 1300 °C (épaisseur d'oxyde d'environ 22  $\mu\text{m}$ ). Les cloques, de forme circulaire et d'un diamètre de 100 à 400  $\mu\text{m}$ , facilement repérables grâce à leur contraste clair par rapport à la couche d'oxyde sont restées stables jusqu'à la température ambiante. Cette séquence suggère que la vitesse de refroidissement des échantillons oxydés a un impact important, tant sur la stabilité des cloques que sur leur forme.



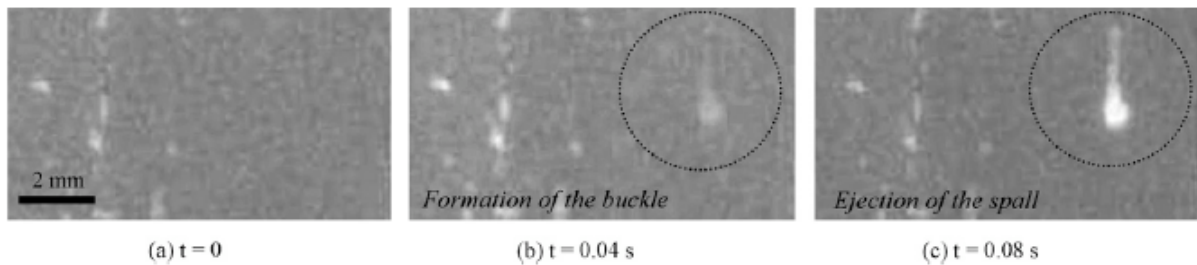
Figure IV- 25: Images réalisées à la binoculaire de plusieurs cloques d'un échantillon oxydé pendant 384 hrs à 1300 °C

La séquence de la figure IV-26, correspondant au refroidissement d'un échantillon oxydé à 1300 °C pendant 384 heures (épaisseur d'oxyde d'environ 25  $\mu\text{m}$ ) permet d'appréhender les cinétiques de formation des cloques et de propagation des fissures interfaciales générant leur écaillage à partir d'un état initial non endommagé (image (a)). Dans cet exemple, on peut, par analyse des contrastes, repérer la formation d'une cloque parfaitement circulaire à 185 °C (image (b)). Cette cloque ne subit pas de transformation significative, si ce n'est une légère augmentation de diamètre, jusqu'à la température de 172 °C traduisant une stabilité temporelle de 18,47 secondes (image (c)). Au-delà, pour un abaissement de température de 1 °C et un incrément temporel de 0,13 seconde, la cloque se détache sous la forme d'une écaille de forme complexe presque circulaire et de dimension plus importante (diamètre voisin 0,6 mm) que celle de la cloque initiale.



*Figure IV- 26: Séquence illustrant la formation d'une cloque et son écaillage différé  
(384 hrs d'oxydation à 1300 °C)*

Dans certains cas, les cloques ne restent stables que pendant la durée d'une seule trame vidéo, comme cela est illustré à la figure IV-27 (échantillon oxydé pendant 384 heures à 1300 °C, épaisseur d'oxyde d'environ 25  $\mu\text{m}$ ). Dans cet exemple, trois états de contraste sont détectés sur les trois images successives présentées : sur l'image (a), l'oxyde est parfaitement adhérent dans la partie supérieure gauche, sur l'image (b), 40 ms plus tard, le contraste évolue traduisant la formation de la cloque, puis évolue encore sur l'image (c) en relation avec l'écaillage de la particule d'oxyde.



*Figure IV- 27: Séquence illustrant la formation d'une cloque et son écaillage spontané  
(384 hrs d'oxydation à 1300 °C)*

Afin de mieux appréhender la cinétique de formation des cloques et des écailles, une caméra rapide, permettant d'acquérir 88000 images par seconde (trame de 11  $\mu\text{s}$ ), a été utilisée pour enregistrer la séquence de refroidissement d'un échantillon oxydé à 1300 °C pendant 384 heures (épaisseur d'oxyde d'environ 25  $\mu\text{m}$ ) (figure IV-28). Malheureusement, l'augmentation de la cadence d'acquisition des images s'accompagne d'une perte de résolution significative. Néanmoins, ce type de séquence donne des détails intéressants sur le mécanisme d'écaillage.

On constate que la formation de la cloque se produit au cours de deux trames successives. Sur la première micrographie (a), la couche d'alumine à l'intérieur du cercle blanc est globalement intacte (contraste gris foncé). Notons cependant la présence voisine de deux zones de contraste blanc traduisant un écaillage partiel déjà effectif. 11  $\mu\text{s}$  plus tard (b), le contraste change localement et devient gris clair. Ce changement de contraste résulte de la présence d'une fissure interfaciale concomitante à la germination et la croissance d'une fissure traduisant la formation d'une cloque. La formation d'un tel défaut se produit dans un laps de temps très court. Ensuite, la cloque reste stable pendant une durée également très courte jusqu'à la trame suivante, puis se détache du substrat sous la forme de nombreux fragments d'oxyde. Ceci se traduit par l'écaillage complet de l'alumine, comme cela est indiqué sur la micrographie (c) où le contraste blanc suggère un détachement complet de la couche d'oxyde

dans la zone étudiée. Si l'on considère la dimension typique du défaut (1000  $\mu\text{m}$ ), on peut déduire que la fissure interfaciale responsable de la formation de la cloque se propage à une vitesse supérieure à 90  $\text{m.s}^{-1}$ . Le mécanisme de rupture par cloquage (buckling) de l'alumine pour un alliage FeCrAl a récemment été étudié grâce à une approche combinée en microscopie optique, photoluminescence et piezospectroscopie [110 (Tolpygo), 111 (Clarke)]. Dans ces travaux, l'écaillage différé (delayed spalling) de l'alliage Kanthal A1 oxydé à 1200 °C est étudié et la dépendance temporelle de la germination et de la croissance des cloques est confirmée. Cependant, dans ce cas, le cloquage se produit à des échelles plus fines (20 – 200  $\mu\text{m}$ ) et pendant des périodes plus longues (environ 2 heures sont requises pour que l'écaillage par cloquage se produise complètement). Le déplacement en fréquence des pics de luminescence avec la déformation, lié à l'effet piezospectroscopique utilisé pour mesurer les contraintes résiduelles, montre qu'il existe une forte relaxation de contrainte au droit des bords des cloques empêchant celles-ci de se superposer. Cette propriété n'est pas confirmée par nos essais qui montrent sans ambiguïté que des cloques peuvent se former dans le voisinage immédiat de cloques déjà existantes.

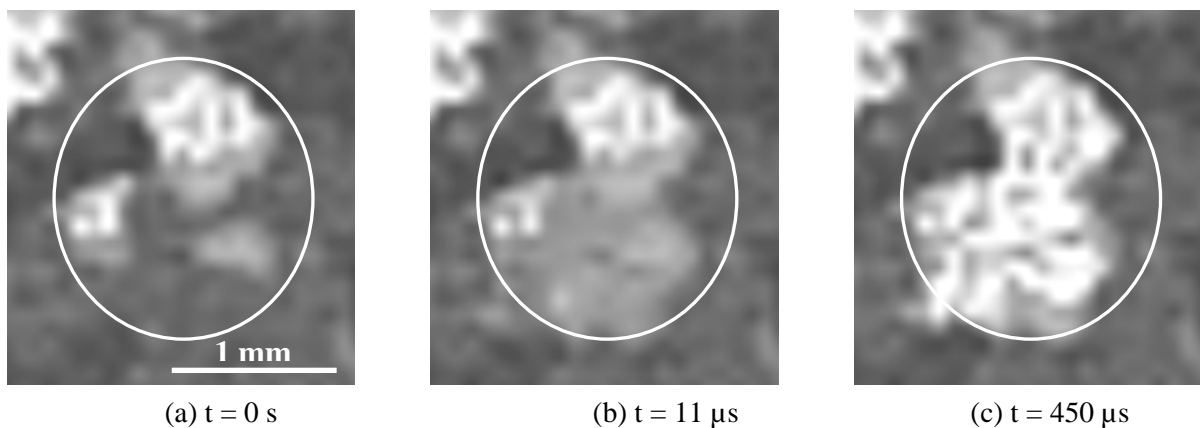


Figure IV- 28: Séquence de formation d'un cloque et écaillage enregistrés avec une fréquence d'acquisition de 88000 images par seconde (384 hrs d'oxydation à 1300 °C)

Pour un échantillon oxydé dans les mêmes conditions que celui présenté à la séquence précédente, on peut augmenter encore la fréquence d'acquisition des images, jusqu'à 148000 images par seconde, chaque trame durant alors 7  $\mu\text{s}$  (figure IV-29). La résolution est dans ce cas plus faible, ce qui requiert de réaliser des observations sur des zones de petite taille, typiquement 5 mm par 5 mm. L'analyse des contrastes caractéristiques de quatre images successives conduit aux mêmes conclusions que celles tirées précédemment : à partir d'une couche d'oxyde non endommagée (a), une cloque se forme pendant la durée d'une trame (b), se fracture en fragments, visibles grâce à la très haute fréquence d'acquisition (c). Alors qu'ils se détachent du substrat, ces fragments cachent partiellement la surface de l'échantillon, mais il est cependant possible de visualiser le contraste blanc sous-jacent. Ce contraste, caractéristique du substrat nu est clairement visible sur l'image (d). En pratique, il est impossible de décomposer le mécanisme de propagation des fissures interfaciales responsables de la formation des cloques même si, comme cela est démontré ici, on utilise des caméras rapides. Cette vitesse pourrait, en tout état de cause, être égale à la vitesse de propagation du son à l'interface entre les deux matériaux en présence. Le calcul de cette vitesse de propagation, dans le substrat ou bien dans l'oxyde, montre que la propagation ultime d'une fissure pourrait se faire à environ 6000 - 9000  $\text{m.s}^{-1}$ . En d'autres termes, les



cloques qui jouent le rôle de précurseur à l'écaillage, avec des tailles caractéristiques d'environ 100 à 1000  $\mu\text{m}$ , se formeraient, en considérant cette vitesse ultime, en  $10^{-7}$  ou  $10^{-8}$  secondes, intervalle de temps très inférieur à la durée inter-trame utilisée.

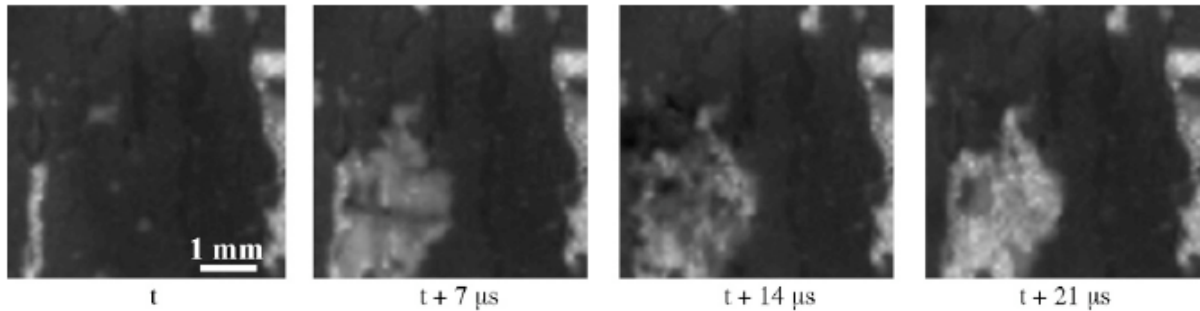


Figure IV- 29: séquence de formation d'un cloque et écaillage enregistrés avec une fréquence d'acquisition de 148000 images par seconde (384 hrs d'oxydation à 1300 °C)

### 3.4 Mode préférentiel d'écaillage

L'analyse de l'évolution des fractions surfaciques écaillées en fonction de la température lors de chocs thermiques d'échantillons de PM2000 préalablement oxydés à 1300 °C pendant des durées variables a permis de montrer que :

- les températures critiques d'écaillage dépendent de la durée d'oxydation et donc de l'épaisseur de l'oxyde,
- ces températures varient linéairement avec la durée d'oxydation ce qui, pour un alliage présentant des cinétiques d'oxydation paraboliques, suggère que le mécanisme préférentiel d'écaillage correspond au mode de cloquage (buckling).

Les observations microstructurales, réalisées soit *post mortem* sur des échantillons refroidis jusqu'à température ambiante, soit *in-situ* en cours de refroidissement, montrent que :

- conformément au principe du mécanisme de cloquage, l'endommagement se produit en deux phases : une phase préliminaire de formation et de propagation des fissures interfaciales générant la création des cloques, suivie d'une phase de détachement des cloques produisant l'écaillage final de l'oxyde,
- le seuil de stabilité des cloques, une fois formées, est un paramètre qui varie donnant lieu à des écaillages spontanés ou différés selon que les particules d'oxyde se détachent dans des intervalles de temps très courts (typiquement en l'espace d'une trame vidéo) ou plus longs (typiquement plusieurs secondes),
- la morphologie des cloques est complexe, leur taille et leur forme pouvant être très variables. Ces deux paramètres semblent par ailleurs être grandement influencés par la microstructure ou l'état de surface du substrat sous-jacent ainsi que par la vitesse de refroidissement,
- la vitesse de formation des cloques est excessivement rapide et il est impossible, même en utilisant de cadences d'acquisition d'images élevées, de décomposer le mécanisme de propagation des fissures interfaciales.

### 3.5 Approche énergétique

Comme cela a été décrit au chapitre I, l'écaillage d'une couche d'oxyde selon le mode de cloquage (buckling) préférentiellement identifié pour le système FeCrAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étudié, dépend de plusieurs paramètres critiques. Ces paramètres sont liés aux conditions d'oxydation et de choc thermique imposés aux échantillons au travers de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée et de l'amplitude thermique caractéristique de la phase de refroidissement. Le mode d'écaillage par cloquage suppose que, préalablement au détachement de la particule d'oxyde, une cloque se forme par délamination locale de la couche d'oxyde et accumulation de contrainte de tension au droit des bords de cette dernière. Énergétiquement, la formation de la cloque est tributaire de la capacité de l'interface métal/oxyde à se fissurer avant que l'oxyde lui-même ne rompe. C'est donc l'énergie de rupture de l'interface qui gouverne le cloquage, précurseur de l'écaillage. Cette énergie revêt un caractère particulièrement complexe car elle doit intégrer l'ensemble des contributions énergétiques qui président à l'endommagement. Il faut en particulier considérer dans ce bilan les énergies des nouvelles surfaces libres créées à savoir, celles de l'oxyde et du substrat mis à nu, à laquelle il faut retrancher l'énergie de la surface qui disparaît à savoir l'interface substrat/oxyde. Bien sûr, cette relation n'est valable que si la rupture interfaciale est entièrement élastique. Si une partie de l'énergie de déformation est dissipée sous d'autres formes, par exemple par déformation plastique, par fluage ou encore sous forme acoustique ou sous forme d'énergie cinétique, alors il convient d'en tenir compte dans le bilan en rajoutant les termes appropriés.

Plus précisément, pour le mode d'écaillage par cloquage, cette énergie  $\gamma_F$  peut s'écrire sous la forme :

$$\gamma_F = \left( (\Delta\alpha \cdot \Delta T_{cb})^2 - \frac{1,052 \cdot \xi^4}{R^4} \right) \frac{E_{ox} \cdot \xi}{1,041} \quad \text{Equation IV- 10}$$

où :

- $\Delta\alpha$  est la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et l'oxyde,
- $\Delta T_{cb}$  est l'amplitude de température critique provoquant l'écaillage,
- $\xi$  est l'épaisseur de l'oxyde,
- $E_{ox}$  est le module d'Young de l'oxyde,
- $R$  est le rayon de la zone initiale de décohésion (cloque).

L'ensemble des paramètres d'influence inclus dans cette relation peut à priori être déterminé expérimentalement. Comme nous l'avons montré,  $\xi$  et  $\Delta T_{cb}$  sont aisément estimés, respectivement grâce à des essais d'oxydation permettant de mesurer et/ou de calculer les épaisseurs d'oxyde formé selon les conditions de maintien en température et grâce à l'enregistrement en temps réel des fractions surfaciques écaillées en fonction de la température pendant la phase de refroidissement. Le tableau IV-3 donne les résultats des mesures de ces deux paramètres ainsi que les valeurs, issues de la littérature, du module d'Young de l'alumine et des différences de coefficients de dilatation entre l'alliage PM2000 et l'alumine.



$\xi$ ( $\mu\text{m}$ )	17	20	24	36
$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	1080	1045	1005	800
$E_{ox}$ (MPa)	350 000			
$\Delta\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$9,5 \cdot 10^{-6}$			

Tableau IV- 3: Caractéristiques physico-chimique, thermique et mécanique du système PM2000/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

L'approche *in-situ*, proposée dans ce manuscrit, semble en outre particulièrement bien adaptée pour mesurer les dimensions des cloques qui se forment au cours des chocs thermiques. En effet, le dépouillement des séquences vidéo, réalisées avec des fréquences d'acquisition choisies et l'analyse associée des images extraites, trame par trame, doivent permettre de déterminer les tailles des premières cloques ou des premières écailles qui se forment pendant le refroidissement.

Ces valeurs ont été déterminées pour les quatre spécimens oxydés à  $1300^{\circ}\text{C}$  pendant 194, 264, 362 et 819 heures. Un échantillon représentatif de la population d'écailles (30 à 40 écailles) a été analysé dans chaque cas. L'aire des écailles, puis leurs diamètres ont été calculés. Les moyennes et les écarts type des populations ont ensuite été déterminés (tableau IV-4).

Durée d'oxydation (hrs)	$\xi$ ( $\mu\text{m}$ )	194	17	264	20	362	25	819	36
Aire moyenne ( $\text{mm}^2$ )	Ecart type	0,37	0,06	0,38	0,12	0,43	0,06	0,68	0,1
Rayon moyen des écailles (mm)		0,34		0,35		0,37		0,46	

Tableau IV- 4: Récapitulatif de l'analyse morphologique des écailles des quatre échantillons

On remarque que le rayon moyen augmente avec la durée d'oxydation et l'épaisseur de l'oxyde. Ceci a pour conséquence que l'énergie de rupture calculée varie également en fonction de ces paramètres (tableau IV-5). Pour des épaisseurs d'oxyde comprises dans la gamme 17 – 24  $\mu\text{m}$  (correspondant à une durée d'oxydation comprise entre 194 et 362 heures), cette énergie reste quasiment constante, mais sa valeur décroît fortement pour une épaisseur d'oxyde de 36  $\mu\text{m}$  résultant d'un temps de maintien à haute température beaucoup plus long (819 heures). Ceci peut s'expliquer en considérant l'altération de l'interface métal/oxyde lorsque le bi-matériaux est maintenu à haute température pendant de longues durées favorisant ainsi la ségrégation interfaciale de cavités ou de porosités générées par la diffusion thermiquement activée de défauts ponctuels.

$\xi$ ( $\mu\text{m}$ )	17	20	24	36
$\gamma_F$ ( $\text{J/m}^2$ )	629	653	653	245

Tableau IV- 5: Energies de rupture interfaciales en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde

Notons qu'il est difficile de comparer les valeurs des énergies de rupture calculées avec les données de la littérature qui font état selon les matériaux et selon les méthodes expérimentales utilisées pour les déterminer, de valeurs s'étendant dans une large gamme allant de 6 à  $1150 \text{ J.m}^{-2}$  [110 (Tolpygo), 112 (Galerie)]. Il convient toutefois de remarquer que les valeurs des énergies de rupture sont extrêmement sensibles à la valeur du paramètre  $R$ , le

rayon moyen des cloques. A ce titre, il est intéressant de constater qu'une variation aussi minime que  $1 \mu\text{m}$  sur la valeur de ce paramètre entraîne une perturbation, selon les échantillons considérés, de 14 à  $32 \text{ J.m}^{-2}$  sur la valeur correspondante de l'énergie. Ceci est illustré sur le graphe de la figure IV-30 montrant pour les quatre échantillons étudiés le fort impact de  $R$  sur les valeurs d'énergie de rupture dans la gamme  $1\text{-}200 \text{ J.m}^{-2}$ .

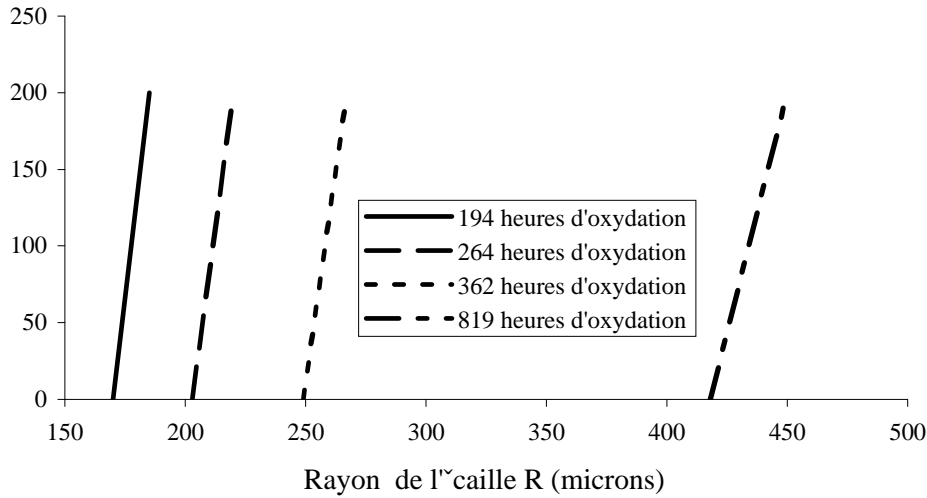


Figure IV- 30: Etude de sensibilité de  $\gamma^F$  en fonction de  $R$

Par calcul inverse, on peut directement estimer, par exemple pour le domaine de valeurs représentatives de l'énergie relevé dans la littérature, soit environ  $40 \text{ J.m}^{-2}$ , les rayons correspondants. Ces données sont résumées dans le tableau IV-6.

$\xi (\mu\text{m})$	17	20	24	36
$R (\mu\text{m})$	172	206	252	424

Tableau IV- 6: Valeurs de  $R$  pour  $\gamma = 40 \text{ J/m}^2$

Les valeurs de  $R$  calculées sont inférieures à celles, mesurées expérimentalement. On remarque cependant qu'elles sont du même ordre de grandeur, en particulier dans le cas de l'échantillon oxydé pendant 819 heures. Pour ce cas particulier, la différence entre la valeur mesurée, conduisant à une énergie de  $245 \text{ J.m}^{-2}$  et la valeur calculée pour une énergie de  $40 \text{ J.m}^{-2}$ , est de l'ordre de grandeur de l'écart type issu des mesures expérimentales.

A ce stade, on peut conclure qu'une variation, même très faible sur la valeur de  $R$ , typiquement inférieure à l'erreur de mesure qu'il est raisonnable de revendiquer, entraîne une variation de valeur de l'énergie du même ordre de grandeur que la valeur elle-même de cette énergie indiquée par certaines sources bibliographique. La mesure des valeurs de  $R$  est relativement difficile car comme nos observations microstructurales l'ont montré, les cloques et les écailles qui se développent ont des formes complexes. Elles ne présentent pas systématiquement une parfaite isotropie dimensionnelle et morphologique et sont souvent caractérisées par des elongations importantes en relation avec les propriétés microstructurales du substrat sur lequel l'oxyde, avant de s'écailer, croît. Ceci est un élément pénalisant supplémentaire qui a un impact significatif sur la précision et la pertinence des mesures du paramètre  $R$ .

L'aspect énergétique de l'écaillage peut cependant être étudié par une approche inverse en utilisant les images issues de la caméra rapide de la figure IV-29. Cette figure montre que dans certains cas la formation d'une cloque et son écaillage se produisent dans un intervalle de temps très court. Il est ainsi possible d'écrire que l'amplitude de température nécessaire à la formation d'une cloque est approximativement égale à l'amplitude de température nécessaire à son écaillage dont les expressions respectives sont données par les équations IV-11 et IV-12.

$$\Delta T_b = \frac{1,22}{\Delta \alpha \cdot (1 - \nu_{ox}^2)} \left( \frac{\xi}{R} \right)^2 \approx \Delta T_{cb} = \left( \frac{1,052 \cdot \xi^4}{R^4} + \frac{1,041 \cdot \gamma_F}{E_{ox} \cdot \xi} \right)^{1/2} \frac{1}{\Delta \alpha} \quad \text{Equation IV- 11}$$

Il est ensuite possible d'écrire une relation donnant le rayon théorique des écailles en fonction des paramètres intrinsèques à la couche d'oxyde et du substrat ainsi que de l'amplitude de température nécessaire à l'écaillage :

$$R = \sqrt{\frac{1,22}{\Delta \alpha \cdot (1 - \nu_{ox}^2)} \cdot \frac{\xi^2}{\Delta T_{cb}}} \quad \text{Equation IV- 12}$$

Les valeurs des rayons théoriques ont été ainsi calculées pour les différentes conditions d'oxydation. Celles-ci sont données et comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau IV-7 :

$\xi$ ( $\mu\text{m}$ )	R calculés ( $\mu\text{m}$ )	R mesurés ( $\mu\text{m}$ )	Ecart DR/R (%)
17	191	340	42
20	228	350	34
24	280	370	24
36	471	460	2,5

Tableau IV- 7: Comparatif des valeurs de R calculées et de R mesurées

Dans l'ensemble, les rayons théoriques calculés ont des valeurs ayant le même ordre de grandeur que les rayons mesurés expérimentalement. Pour une couche d'oxyde de 36  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la corrélation entre les deux données est excellente puisque la différence relative des deux R n'est que de 2,5 %. Cette différence est cependant plus importante pour les temps d'oxydation plus faibles où une augmentation de l'écart des deux R est observée à mesure que le temps d'oxydation diminue. Néanmoins, dans le cas le plus critique, soit pour une couche d'oxyde de 17  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la différence relative entre la valeur calculée et la valeur mesurée est inférieure à un facteur d'ordre deux.

Cela nous permet de dire une nouvelle fois que le modèle est extrêmement sensible au paramètre R. Il semble donc que la méthode de suivi en temps réel de l'écaillage ne soit, malgré les nombreux avantages qu'elle présente et telle qu'elle a été exploitée dans ces travaux, pas parfaitement adaptée à la mesure des tailles de cloques initiatrices de l'écaillage. Néanmoins, il semble que la méthode, conduite de manière légèrement différente, pourrait être utilisée de manière plus précise pour réaliser ces mesures dimensionnelles. Il faudrait

pour cela, avec une optique adaptée, se focaliser sur des zones de l'échantillon de dimensions plus réduites afin d'accéder à des grossissements plus importants des événements d'écaillage. Il serait dans ce cas plus difficile de détecter des écaillages dans la mesure où la zone analysée étant plus petite, la probabilité d'y rencontrer un écaillage serait moindre. L'objectif étant essentiellement de déterminer les cinétiques globales d'écaillage, cette approche n'a pas été développée spécifiquement. Cependant, la difficulté de déterminer précisément des valeurs de l'énergie de rupture dans le mode de cloquage (buckling) tient principalement de la très forte sensibilité du modèle à la taille initiale des cloques.

La détermination de cette énergie de rupture pourrait en revanche se faire en inventoriant et en estimant l'ensemble des termes qui composent le bilan énergétique décrivant la formation d'une cloque et son éjection du substrat métallique. C'est évidemment très difficile puisque l'énergie peut être dissipée sous différentes formes et qu'il est en particulier nécessaire de connaître parfaitement le comportement mécanique des matériaux en présence lors des phases d'oxydation et de refroidissement. Il est cependant possible de contribuer à l'établissement de ce bilan énergétique en instrumentant les expériences d'oxydation et/ou de choc thermique de divers capteurs pour évaluer par exemple la signature acoustique des événements d'écaillage (émission acoustique) ou encore l'énergie cinétique des particules d'oxyde lorsqu'elles sont éjectées du substrat métallique.

C'est ce dernier type d'analyse, pour lequel on peut utiliser un suivi vidéométrique très similaire à celui, mis en œuvre pour déterminer les fractions surfaciques écaillées et identifier les mécanismes d'écaillage, qui est présenté dans la suite. Pour cela, il suffit de positionner en cours de refroidissement une caméra vidéo dans un plan perpendiculaire au plan des échantillons. Cette caméra permet de suivre la trajectoire des écailles lorsqu'elles sont éjectées du substrat métallique. Elle est couplée à une deuxième caméra, classiquement positionnée à la verticale de la scène, permettant d'analyser la distribution en nombre et en taille des particules d'oxyde autour de l'échantillon après écaillage. Ces particules sont recueillies selon quatre orientations du plan par un dispositif de capture constitué de plots métalliques revêtus d'adhésif positionnés de part et d'autre de l'échantillon dans des directions à 90 °.

Globalement, la distribution des écailles autour de l'échantillon est isotrope. L'analyse de la distribution des particules éjectées et recueillies par le dispositif de capture (figure IV-31 (a)) montre que la densité décroît rapidement avec la longueur de « vol », i.e la distance parcourue à partir du centre de l'échantillon. Cette densité décroît rapidement pour des longueurs de vol supérieures à 2 cm. Quelques particules éjectées à incidence quasi rasante peuvent être observées à des distances supérieures à 30 cm. Il n'y a pas de corrélation apparente entre la taille des particules et la portée observée (figure IV-31 (b)) : la distribution isotrope des particules écaillées et la distribution des tailles indiquent que les particules sont éjectées selon des directions aléatoires.

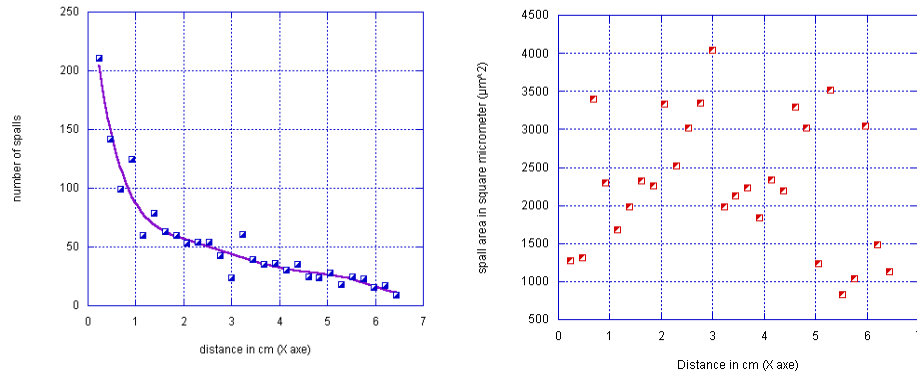


Figure IV- 31: (a) Décroissance de la densité des particules d'oxyde en fonction de la distance à l'échantillon (b) Surface des particules oxydées en fonction de leur distance par rapport au centre de l'échantillon

La figure IV-32 présente une séquence caractéristique d'écaillage, permettant l'analyse des trajectoires des particules éjectées. Notons que l'observation de trajectoires paraboliques n'est pas le seul phénomène présent durant ces expérimentations *in-situ*. En effet, comme le montre la figure IV-33, de brefs panaches de fines poussières d'oxyde sont aussi observés durant le refroidissement de l'échantillon. Ces panaches de poussières sont observés durant la phase complète du refroidissement, le plus souvent au début, mais sans périodicité apparente.

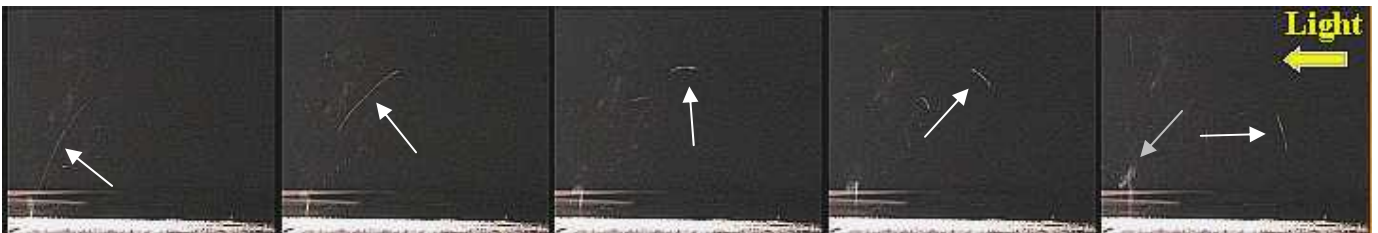


Figure IV- 32: Séquence d'images successives montrant les trajectoires des particules éjectées de l'échantillon( →) et les panaches de poussières (→)

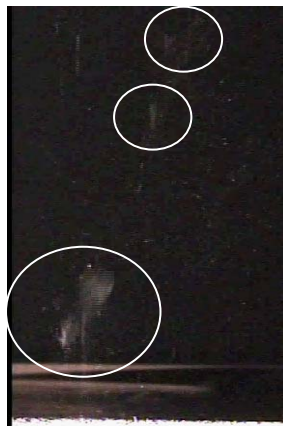


Figure IV- 33: Panache de poussière provoqué par l'éjection d'une écaille

L'analyse des trajectoires paraboliques reconstruites à partir de plusieurs images permet de calculer l'énergie cinétique  $E_c$  des particules écaillées. Cette analyse balistique classique est simplement basée sur la mesure de la hauteur maximale  $h$  et de la portée  $d$  atteinte par les particules. Ces deux quantités sont facilement mesurées à partir des enregistrements vidéo.

L'énergie cinétique s'écrit :

$$E_c = \frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}m(2gh + \frac{gd^2}{8h}) \quad \text{Equation IV- 13}$$

Ce terme correspond à la fraction énergétique initialement emmagasinée dans les particules d'oxyde avant l'écaillage et libérée ensuite sous forme d'énergie cinétique. Celle-ci est supposée proportionnelle, en première approche, à la surface des particules écaillées. Par conséquent, en définissant  $\varepsilon_c$  comme étant l'énergie  $E_c$  par unité de surface d'écaillage et en introduisant l'épaisseur  $\xi$  et la masse volumique  $\rho$  de l'écaillage d'oxyde, l'équation ci-dessus devient:

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2}\rho\xi(2gh + \frac{gd^2}{8h}) \quad \text{Equation IV- 14}$$

Comme les variations locales de l'épaisseur d'oxyde  $\xi$  sont supposées être du second ordre (négligeable), il vient que seules les mesures des hauteurs  $h$  et des portées  $d$  déterminent l'énergie cinétique  $\varepsilon_c$  des particules d'oxyde indépendamment de leur taille. L'analyse précédente montre que les paramètres  $h$  et  $d$  définissant la trajectoire des particules, ne dépendent pas de la taille de ces particules mais sont seulement reliés à  $\varepsilon_c$  qui peut être considérée comme une propriété intrinsèque de l'interface alliage/oxyde. L'observation d'une distribution aléatoire des tailles de particules d'oxyde est cohérente avec l'analyse précédente.

Comme les particules d'oxyde sont éjectées dans toutes les directions, seules quelques trajectoires se trouvent dans un plan normal à la caméra CCD. Néanmoins, un examen précis des enregistrements vidéo a permis de déterminer  $h$  et  $d$  pour 20 trajectoires sélectionnées pour leur faible écartement au plan normal et qui ne nécessitaient donc pas de corrections géométriques particulières. A partir des trajectoires analysées, la valeur moyenne de  $\varepsilon_c$  a été calculée soit :  $0.2 \pm 0.05 \text{ J.m}^{-2}$ .

La figure IV-31 (a) montre qu'une large majorité des écailles retombent à une distance inférieure à 2 cm du centre de l'échantillon et l'analyse des trajectoires montre que, pour la plupart de celles-ci,  $d \leq 1.5h$ . L'équation IV-14 indique également que pour ces trajectoires, la non prise en compte du second terme,  $gd^2/8h$ , introduit une erreur sur  $\varepsilon_c$  inférieure à 15 %. Par conséquent, une estimation de  $\varepsilon_c$  peut être obtenue directement à partir des mesures de  $h$  pour un plus grand nombre de trajectoires. Une telle analyse montre que pour une épaisseur d'écaillage de 35  $\mu\text{m}$ , la hauteur  $h$  des trajectoires telles que  $d \leq 1.5h$  est généralement comprise entre 9 et 28 cm, ce qui correspond à une valeur moyenne de  $\varepsilon_c$  égale aussi à  $\sim 0.2 \text{ J.m}^{-2}$ . La dispersion sur les valeurs de  $h$  est relativement grande. Mais, comme le suggère l'allure sigmoïdale des cinétique d'écaillage qui seront discutées dans le paragraphe suivant, la densité d'énergie emmagasinée dans une particule d'oxyde avant écaillage n'est pas constante. Par conséquent, la même remarque s'applique à la quantité d'énergie libérée sous forme d'énergie cinétique. Néanmoins, cette valeur est faible par rapport aux valeurs des énergies de rupture interfaciale discutées précédemment et reportées dans la littérature. Ceci montre que la part d'énergie dissipée sous forme cinétique apporte une contribution modérée

au bilan énergétique global, qui doit être largement gouverné par les déformations en fluage en cours d'essai. Des améliorations dans l'acquisition et le traitement des images ainsi que dans l'analyse des données sont cependant envisageables, par exemple en prenant en compte le frottement de l'air dans la description des trajectoires des écailles. Ceci devrait permettre de décrire de manière plus précise les phases de « vol » des particules d'oxyde, notamment en affinant la détermination des énergies cinétiques.

### **3.6 Cinétiques d'écaillage et facteurs d'influence**

#### **Introduction**

Au-delà des mécanismes microstructuraux responsables des ruptures des couches d'oxyde, l'analyse des cinétiques d'écaillage renseigne globalement sur les processus d'endommagement. De nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer les caractéristiques de ces cinétiques. En premier lieu, l'épaisseur de la couche d'alumine  $a$ , comme cela a été mentionné précédemment, un impact direct sur les températures critiques pour lesquelles s'initie l'écaillage. Globalement, il est probable que les cinétiques dépendent également de ce paramètre. Mais il est aussi vraisemblable, comme nos observations microstructurales le suggèrent, que d'autres facteurs tels que, l'état de surface ou la microstructure du substrat métallique, influencent significativement les cinétiques d'écaillage. Par ailleurs, modifier la vitesse de refroidissement des échantillons pendant les phases de choc thermique doit, parce que l'état thermique du système métal/oxyde et les contraintes associées sont modifiés, générer des changements des caractéristiques des cinétiques. Enfin, cumuler des phases de maintien à toute température et des phases de refroidissement dans le cadre de l'oxydation cyclique doit également provoquer des écaillages spécifiques qu'il est intéressant d'analyser. Ce paragraphe propose d'étudier l'impact de ces différents paramètres au travers d'une analyse détaillée des fractions surfaciques écaillées, des vitesses d'écaillage et des morphologies des écailles produites.

#### **3.6.1 Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde**

Comme dans le paragraphe 3.2.1, nous exploitons dans cette partie les résultats relatifs aux quatre échantillons oxydés à 1300 °C pendant 194, 264, 362 et 819 heures, respectivement caractérisés par des épaisseurs d'alumine de 17, 20, 24 et 36  $\mu\text{m}$ . Après avoir vérifié, pour les cas étudiés, que l'écaillage présentait un caractère homogène sur l'ensemble de la surface des échantillons, les cinétiques d'écaillage, puis les fractions écaillées finales sont déterminées en utilisant l'analyse d'image conduite selon la méthode décrite dans le chapitre II paragraphe 3.2. Ensuite, les vitesses d'écaillage sont calculées dans différents domaines caractéristiques. Enfin, l'évolution de la morphologie des écailles entre les échantillons est étudiée.

##### ***Epaisseur d'oxyde et homogénéité de l'écaillage***

L'approche cinétique conduisant à une détermination globale des caractéristiques d'écaillage, il est intéressant de confirmer qu'au plan microstructural, l'endommagement de l'oxyde se produit de manière homogène et isotrope. Pour cela, les fractions surfaciques

locales sont déterminées indépendamment dans neuf zones distinctes des échantillons (d'aire  $625/9 \text{ mm}^2$ ), représentant en les juxtaposant l'ensemble de la surface étudiée (environ  $625 \text{ mm}^2$ ) (figure IV-34). Le tableau IV-7 donne les valeurs calculées de ces fractions surfaciques locales, les valeurs moyennes et les écarts type associés et, à titre de comparaison, la valeur globale de la fraction surfacique écaillée. Ces résultats montrent que les écarts-type sont d'autant plus resserrés que les fractions surfaciques écaillées finales sont grandes, c'est-à-dire pour les épaisseurs d'oxyde les plus fortes. C'est pour les échantillons ayant les fractions écaillées finales les plus petites (49,2 et 57,5 %) que les dispersions sont les plus grandes, les écarts types respectifs étant de 14,1 et 20,8. Les zones les moins écaillées sont celles, situées au niveau des coins ce qui peut s'expliquer par l'occurrence d'effets de bord entraînant un état de contrainte plus faible à ce niveau qu'au centre de l'échantillon. Néanmoins, la comparaison entre les valeurs moyennes des fractions écaillées locales et les valeurs des fractions écaillées globales indique que, au moins pour le cas précis des échantillons considérés, l'homogénéité de l'écaillage s'avère relativement bonne et qu'elle ne semble pas dépendre significativement de l'épaisseur de l'oxyde.

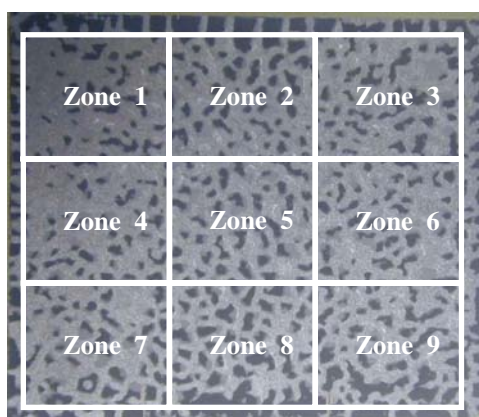


Figure IV- 34: Schéma de "découpe" de l'échantillon pour le calcul des cinétiques d'écaillage par zones

Durée d'oxydation (h)		194	267	362	819
Fractions écaillées (%)	Zone 1	56,1	57	57,4	89
	Zone 2	65,9	81,5	76,5	92,5
	Zone 3	46,1	35,2	60,3	92,7
	Zone 4	43,4	73,5	59,6	98,3
	Zone 5	69,2	87,9	78,3	97,6
	Zone 6	52,5	53,7	66	95,6
	Zone 7	22,7	34,6	40,9	97,2
	Zone 8	49	61,7	66,8	98,5
	Zone 9	38,3	31,8	62,9	91,5
Moyenne		49,2	57,5	63,2	95,5
Ecart-type		14,1	20,8	11	3,4

Tableau IV- 8: récapitulatif des cinétiques d'écaillage par zone des quatre échantillons



Afin d'illustrer l'homogénéité des écaillages, les images binarisées correspondantes à la fin du refroidissement des échantillons sont données sur la figure IV-35.

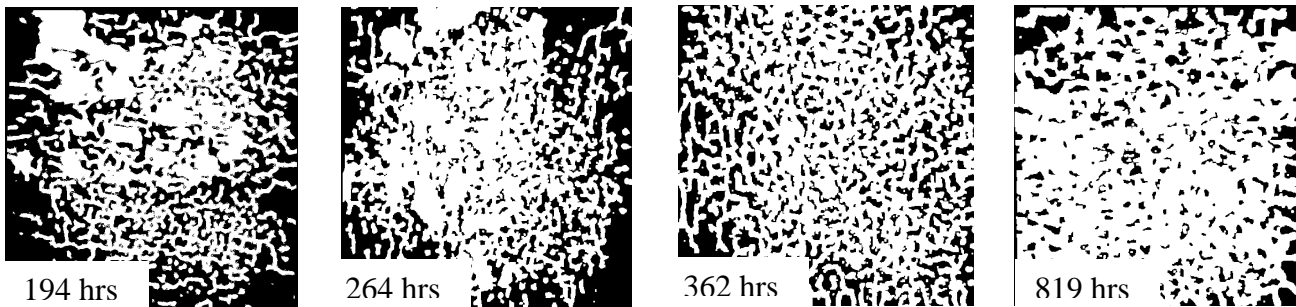


Figure IV- 35: Images binarisées représentant l'état d'écaillage final des quatre échantillons

### ***Epaisseur d'oxyde et cinétiques d'écaillage***

A partir des données obtenues *in-situ* en enregistrant les phases de refroidissement des échantillons, des images successives sont extraites et analysées. Les fractions surfaciques écaillées instantanées, déjà présentées au paragraphe 3.2, sont mises en relation avec la durée caractéristique de refroidissement, dont l'origine est arbitrairement choisie à l'instant précis où l'échantillon est retiré du four d'oxydation. Les cinétiques d'écaillage ainsi obtenues sont illustrées à la figure IV-36. Elles présentent globalement une allure sigmoïdale pour laquelle, après un temps d'incubation, variable selon l'épaisseur de l'oxyde et que l'on peut directement associer aux températures critiques d'écaillage discutées précédemment, les fractions écaillées augmentent progressivement jusqu'à atteindre un seuil, lui aussi dépendant de l'épaisseur de l'oxyde. Ce seuil d'écaillage, traduisant la saturation de l'endommagement, varie linéairement avec l'épaisseur d'alumine formée pendant la phase d'oxydation (figure IV-37). Ce comportement est observé par de nombreux auteurs [110 (Tolpygo), 113 (Tolpygo)]. Mougin [114 (Mougin)] montre une décroissance exponentielle de l'énergie d'adhérence avec l'épaisseur pour des oxydes de chrome. Tolpygo montre, dans le cas d'une couche d'alumine sur un Fe-Cr-Al que la fraction écaillée augmente avec l'épaisseur de la couche d'oxyde. Il montre également en utilisant la piezospectroscopie, que les contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde sont croissantes avec son épaisseur ce qui permet d'expliquer l'écaillage plus important.

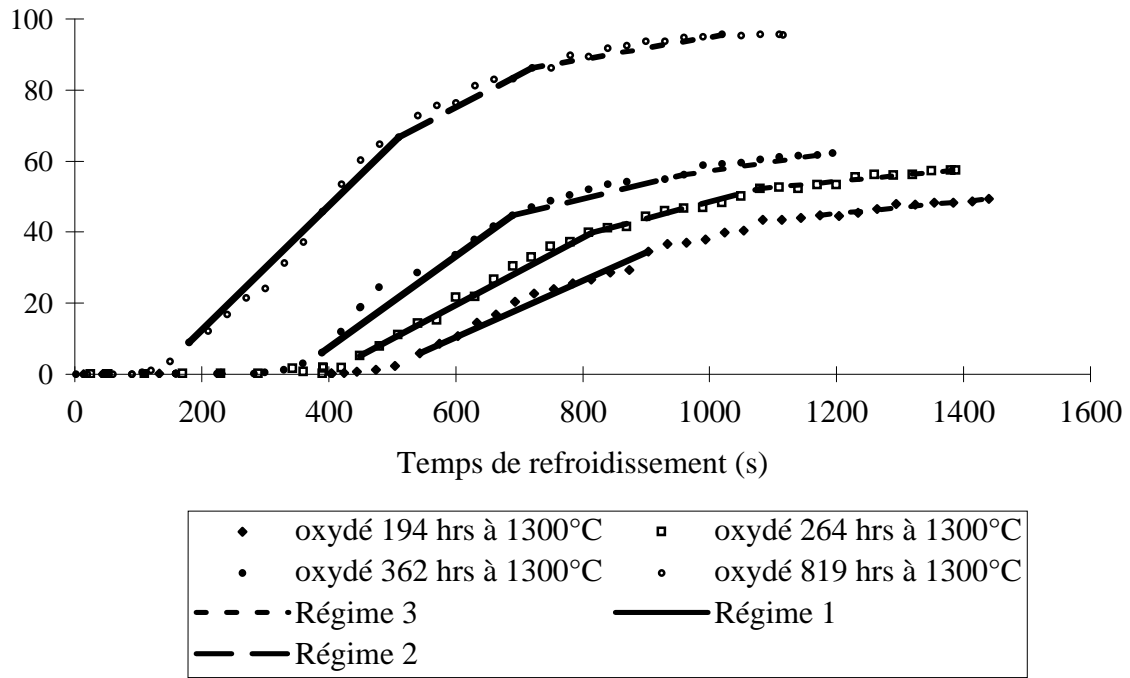


Figure IV- 36: Cinétiques d'écaillage des quatre échantillons

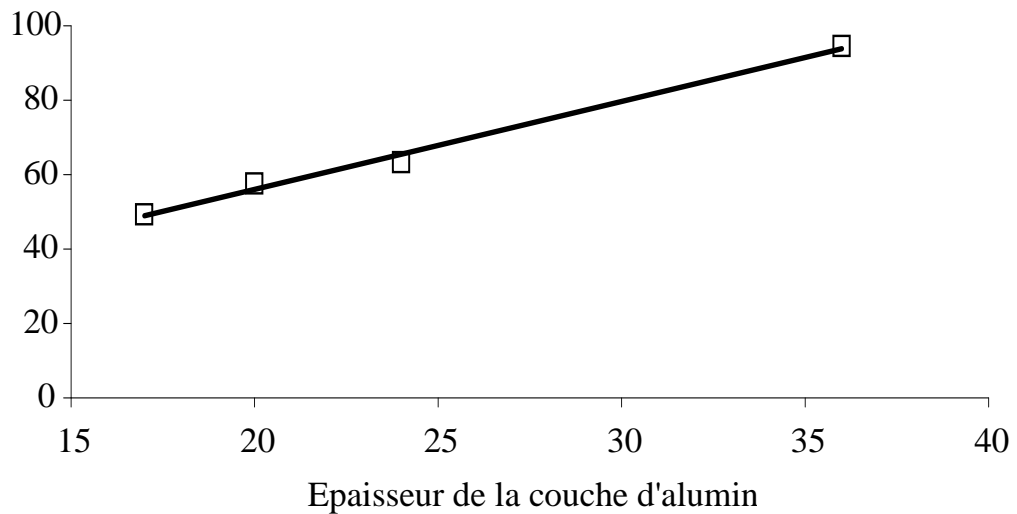


Figure IV- 37: Evolution de la fraction écaillée en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde

Pendant la phase ascendante des cinétiques d'écaillage, typiquement jusqu'à ce les deux tiers de l'écaillage final soit effectif, l'endommagement se traduit majoritairement par la délamination de particules isolées, entièrement entourées par la couche d'alumine et dont l'éjection à partir du substrat est à relier seulement aux contraintes thermiques (figure IV-38 (a)). Au cours de la dernière phase, l'endommagement résulte plutôt de phénomènes de coalescence et de percolation des zones écaillées (figure IV-38 (b)).

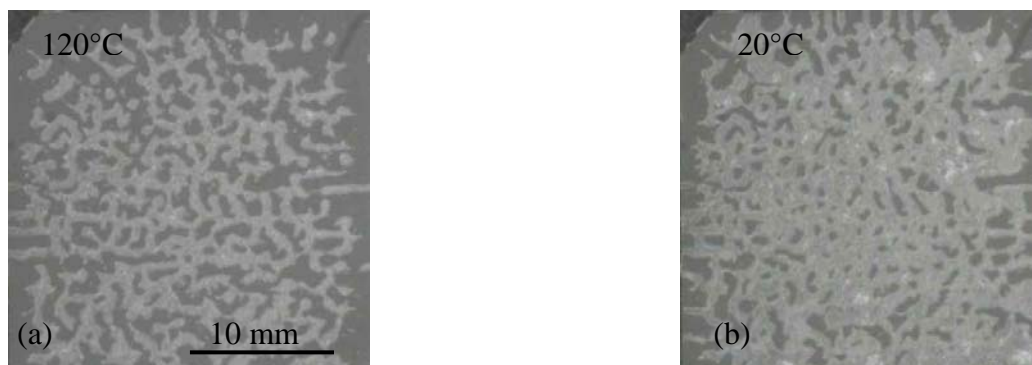


Figure IV- 38: Morphologie de surface d'un échantillon oxydé 384 hrs à 1300°C (a) 70% de la fraction écaillée finale (b) 100% de la fraction écaillée finale

Dans de nombreux cas, le phénomène de « desktop spalling » apparaît. Cela correspond à de l'écaillage se produisant plusieurs heures après que l'échantillon ait atteint la température ambiante. Dans la plupart des cas, ce phénomène est présent mais à une échelle très réduite avec des fractions écaillées supplémentaires après 24 heures de l'ordre de 1 à 2 %. Pour certains échantillons, l'amplitude du phénomène est beaucoup plus marquée comme l'illustre la figure IV-39. Les images (a) et (b) ont été réalisées respectivement 1/2 heure et 24 heures après le refroidissement complet. Aucune manipulation de l'échantillon, potentiellement perturbatrice, n'a été faite pendant le laps de temps séparant les deux images.

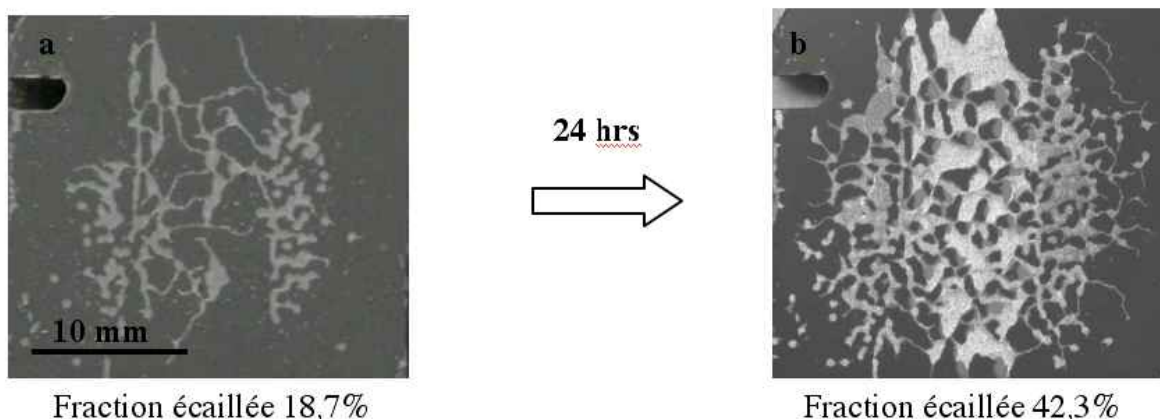


Figure IV- 39: Desktop spalling d'un échantillon oxydé 384 hrs à 1300 °C  
(a) 30 mn après retour à 20 °C (b) 24 heures après retour à 20 °C

La fraction écaillée après 24 heures est relativement importante, puisqu'elle représente 55% de l'écaillage total de l'échantillon. Seuls deux paramètres ont légèrement évolué pendant les 24 heures, la température et le taux d'humidité de l'air qui ont pu fluctuer quelque peu dans l'ambiance du laboratoire. Mennicke [115 (Mennicke)] évoque ce phénomène tandis que Smialek [74 (Smialec)] met en évidence dans plusieurs de ces articles l'influence de l'humidité sur l'écaillage et sur le « desktop spalling » de couches d'oxydes et des barrières thermiques.

Notons que les cinétiques d'oxydation peuvent être tracées en exploitant directement les données brutes (figure IV-36) mais également en exploitant les données normalisées pour lesquelles, la fraction écaillée finale est, pour chaque échantillon, ramenée à 100% (figure IV-40).

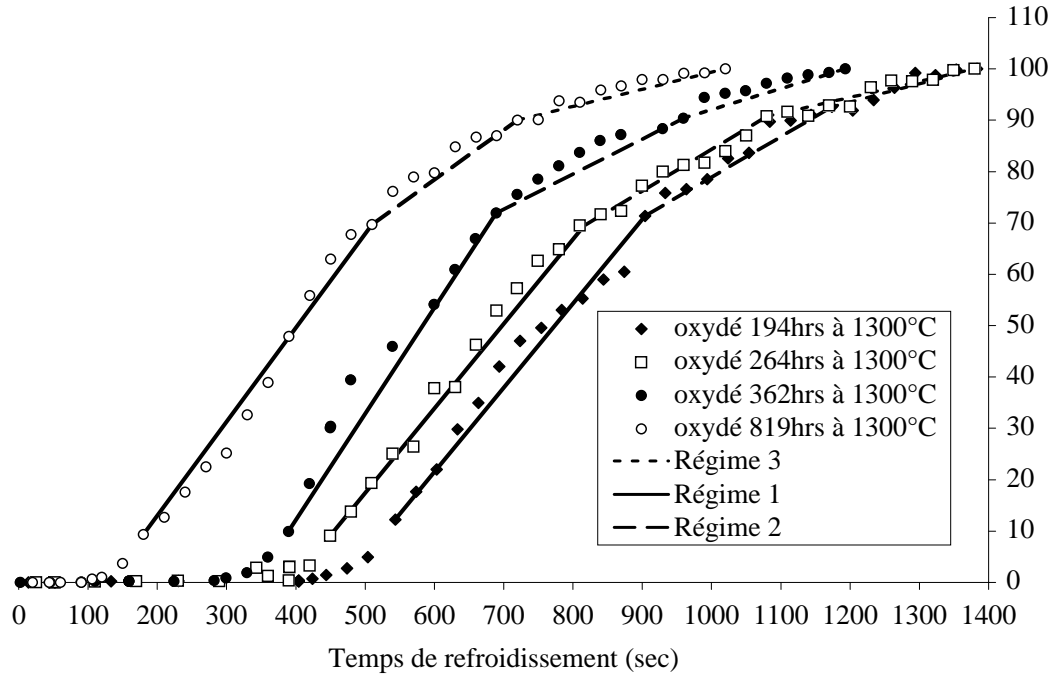


Figure IV- 40: Cinétiques d'écaillage normalisées des quatre échantillons

Quel que soit le type de représentation choisie, on peut distinguer, dans la partie croissante des courbes, plusieurs régimes d'écaillage. Ces différents régimes sont caractérisés par des vitesses d'écaillage spécifiques.

### ***Epaisseur d'oxyde et vitesse d'écaillage***

Quel que soit le type de représentation choisie, les courbes des cinétiques d'écaillage présentent une allure sigmoïdale typique caractérisée par une phase d'incubation, une phase d'écaillage rapide et abondant et une phase de saturation. Une analyse plus fine de la partie croissante des courbes permet en réalité de distinguer plusieurs régimes d'écaillage. Ces différents régimes sont caractérisés par des vitesses d'écaillage spécifiques. Typiquement, au-delà de la période d'incubation, trois régimes sont identifiés. Ils sont repérés sur les deux graphes des figures IV-36 et IV-40. Ces trois régimes d'écaillage sont raisonnablement décrits par des droites dont les pentes correspondent aux vitesses d'écaillages exprimées en pourcentage de fraction écaillée par seconde ( $s^{-1}$ ). Arbitrairement, les différents régimes d'écaillage correspondent, sur le graphe normalisé, aux séquences d'écaillage s'étendant de 10 % à 70 %, puis de 70 % à 90 % et enfin de 90 % à 100 % de fraction écaillée. Ces valeurs sont également utilisées pour identifier les trois régimes sur le graphe obtenu avec les données brutes.

Le premier régime qui se traduit par l'écaillage le plus important en quantité est également celui, pour lequel la vitesse d'écaillage est la plus forte. La vitesse ainsi que la

fraction écaillée diminuent ensuite au cours du second régime d'écaillage. Cette tendance s'accroît encore lors du troisième régime qui traduit une certaine saturation de l'écaillage. Le tableau IV-9 résume pour l'ensemble des cas étudiés, les différentes vitesses calculées selon les différents régimes d'écaillage obtenues pour les valeurs brutes et pour les valeurs normalisées.

Durée d'oxydation (hrs)/Épaisseur de la couche d'oxyde( $\mu\text{m}$ )	194/17	267/20	362/24	819/36
Données brutes				
Vitesse d'écaillage en régime 1 ( $10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )	7,90	9,46	12,86	17,52
Vitesse d'écaillage en régime 2 ( $10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )	3,82	4,63	4,25	9,26
Vitesse d'écaillage en régime 3 ( $10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )	1,72	1,68	2,55	3,14
Données normalisées				
Vitesse d'écaillage en régime 1 ( $10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )	16,37	16,45	20,67	18,29
Vitesse d'écaillage en régime 2 ( $10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )	7,89	8,05	6,83	9,68
Vitesse d'écaillage en régime 3 ( $10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )	3,52	3,09	4,11	3,31

*Tableau IV- 9: Récapitulatif des vitesses d'écaillage des quatre échantillons lors des trois régimes pour les cinétiques brutes et normalisées*

On constate que les vitesses brutes augmentent dans les trois régimes lorsque l'épaisseur d'oxyde croît. Cette tendance est particulièrement marquée pour le premier régime d'écaillage mais reste significative pour les deuxième et troisième régimes. En revanche, les vitesses d'écaillage sont quasiment constantes, également dans les trois régimes d'écaillage, lorsqu'elles sont calculées à partir des données normalisées. Comme le montre la figure IV-41, représentant les évolutions des vitesses en fonction de l'épaisseur d'oxyde, les variations sont linéaires pour les trois régimes (repères carré/triangle/cercle) et pour les deux types de données exploitées (repères blanc/noir, courbes de tendance en trait plein/trait pointillé). La comparaison des pentes des droites brutes et normalisées, pour un régime d'écaillage, traduit l'influence de l'épaisseur de l'oxyde sur la vitesse d'écaillage caractéristique du régime considéré. On constate sans ambiguïté que c'est lors du premier régime, apportant l'écaillage le plus important, que cette influence est la plus forte.

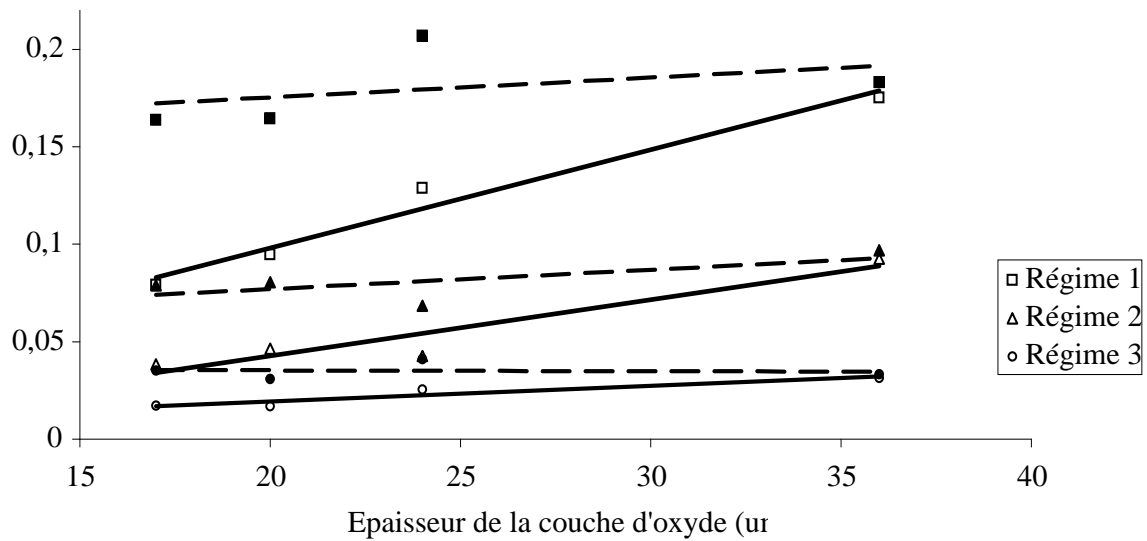


Figure IV- 41: Evolution des vitesses d'écaillage des trois régimes en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde

Comme cela est évoqué précédemment, les vitesses d'écaillage calculées en utilisant les valeurs normalisées des fractions surfaciques écaillées et donc en s'affranchissant de l'impact de l'épaisseur de l'oxyde, sont constantes dans chacune des régimes d'écaillage. Ceci permet de conclure que, quelle que soit l'épaisseur de l'oxyde formée, le mécanisme d'écaillage est vraisemblablement le même. Ceci montre également qu'il est peu probable que l'endommagement des couches d'oxyde résulte de différents modes d'écaillage, se traduisant par exemple par l'occurrence en proportion variable de fissuration (wedging) et de cloquage (buckling). En conséquence, on peut conclure qu'il existe un mode d'écaillage préférentiel qui contrôle l'endommagement des couches dans tout le domaine d'épaisseur d'oxyde analysé. Il correspond, comme cela a déjà été discuté au paragraphe 3.3, au mode d'écaillage par cloquage (buckling) qui s'avère être le mode préférentiel d'endommagement rencontré.

### ***Épaisseur d'oxyde et morphologie des écailles***

L'hypothèse de l'occurrence d'un mode préférentiel d'écaillage peut également être confortée en analysant la morphologie des écailles produites en fonction de l'épaisseur d'oxyde formé. Le tableau IV-10 et les graphes de la figure IV-42 donnent l'évolution de trois caractéristiques morphologiques des écailles représentant leur taille (aire moyenne) et leur forme (circularité et élongation). Les écailles analysées ont été sélectionnées à partir d'images extraites en début du premier régime d'écaillage. Afin d'accéder à une représentativité satisfaisante, l'analyse statistique a été réalisée sur un échantillon de 40 écailles. L'aire moyenne des écailles augmente avec l'épaisseur de l'oxyde. Cette évolution spécifique a été utilisée dans l'approche énergétique proposée des mécanismes d'écaillage. En revanche les paramètres de circularité et d'élongation varient peu. En particulier, la circularité est parfaitement constante, traduisant le fait que morphologiquement, les écailles produites sont très similaires quelle que soit l'épaisseur d'oxyde formé. Cette similarité morphologique, confirmée par la faible variation de l'élongation également, est à mettre en relation avec l'unicité du mécanisme d'écaillage par cloquage discuté précédemment.

Durée d'oxydation (hrs)/ Epaisseur de la couche d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )		194 / 17		264 / 20		362 / 24		819 / 36	
Aire moyenne ( $\text{mm}^2$ )	Ecart type	0,37	0,06	0,38	0,12	0,43	0,06	0,68	0,1
Circularité	Ecart type	0,74	0,17	0,70	0,12	0,78	0,05	0,70	0,1
Elongation	Ecart type	0,7	0,09	0,78	0,27	0,78	0,011	0,89	0,16

Tableau IV- 10: Aire, circularité et élongation moyennes des écailles en fonction de l'épaisseur d'oxyde

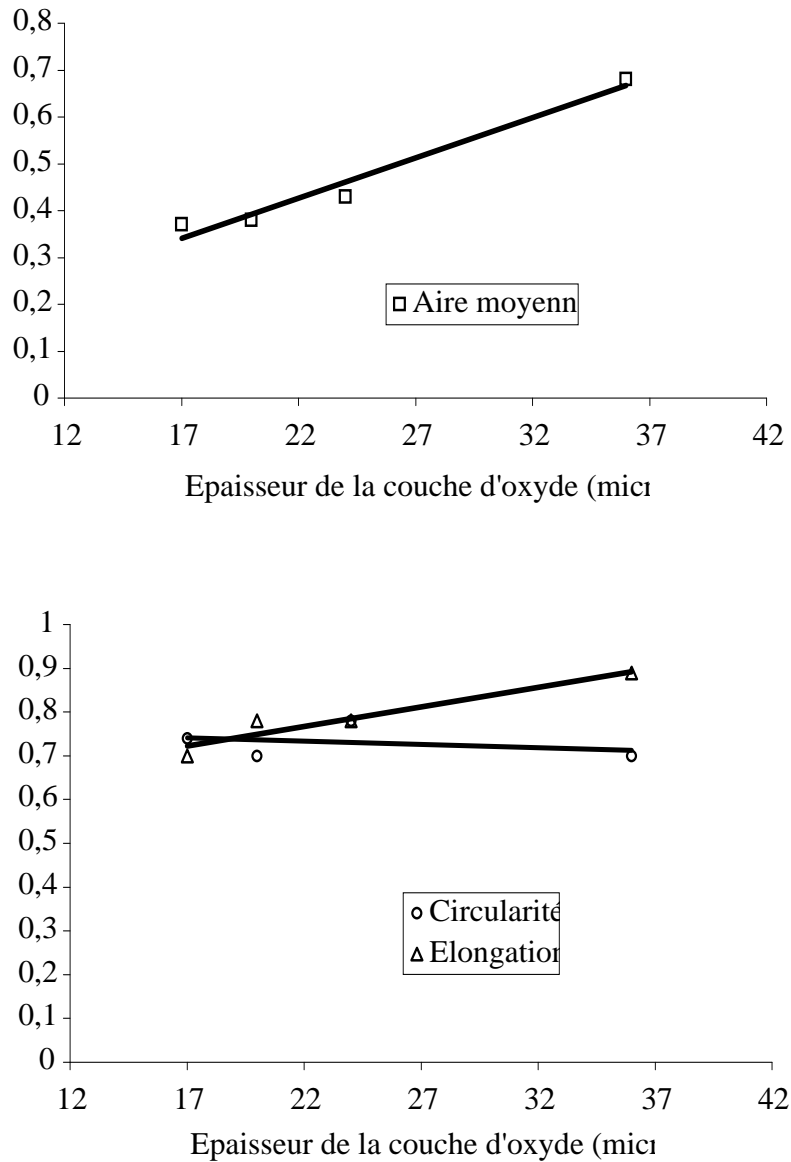


Figure IV- 42: Evolution des paramètres morphologiques des écailles en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde

### 3.6.2 Influence de l'état de surface

Comme le soulignent certaines études [114 (Mougin), 116 (Garcia-Alonso)], l'état de surface du substrat avant la phase d'oxydation semble conditionner l'adhérence de la couche d'oxyde. Zhang [117 (Zhang)] montre que les cinétiques peuvent varier et Chao [118 (Chao)] met en avant des différences au niveau de l'écaillage

Afin d'évaluer l'influence de l'état de surface initial du substrat sur la propension de l'oxyde formé à s'écailler, la rugosité a été, pour un lot d'échantillons, respectivement affinée ( $R_a = 0,03 \mu\text{m}$ ,  $R_t = 0,37 \mu\text{m}$ ) et dégradée ( $R_a = 0,96 \mu\text{m}$ ,  $R_t = 8,9 \mu\text{m}$  – échantillons bruts d'usinage). Ces échantillons ont été oxydés à quatre températures dans la gamme  $880^\circ\text{C}$  –  $1400^\circ\text{C}$ . Il est possible de diagnostiquer la présence d'écaillage en suivant l'évolution des valeurs de  $R_a$  et  $R_t$  après oxydation.

En effet, tant que l'oxyde est peu épais, il est vraisemblable que ces paramètres varient peu par rapport aux valeurs caractéristiques du substrat dans la mesure où l'oxyde, en se développant, reproduit parfaitement le relief de la surface du substrat sous-jacent. Ceci suggère que l'oxyde, reproduisant à sa surface la rugosité du substrat, est dense, compact et parfaitement adhérent. Lorsque l'oxyde s'écaille, des irrégularités de surface se créent et les paramètres de rugosité augmentent corrélativement. Ceci est bien illustré sur les graphes de la figure IV-43 qui présentent l'évolution des paramètres de rugosité en fonction de la température d'oxydation. Dans le cas d'un substrat de faible rugosité,  $R_a$  et  $R_t$  sont pratiquement constants jusqu'à la température de  $1250^\circ\text{C}$ , puis augmente significativement au-dessus de cette température d'oxydation. Dans le cas du substrat rugueux, cette rupture de pente dans les courbes caractéristiques de  $R_a$  et  $R_t$ , se produit pour une température plus basse, typiquement  $1050^\circ\text{C}$ , indiquant une propension à l'écaillage plus forte pour une température d'oxydation (et donc une épaisseur d'oxyde) plus basse.

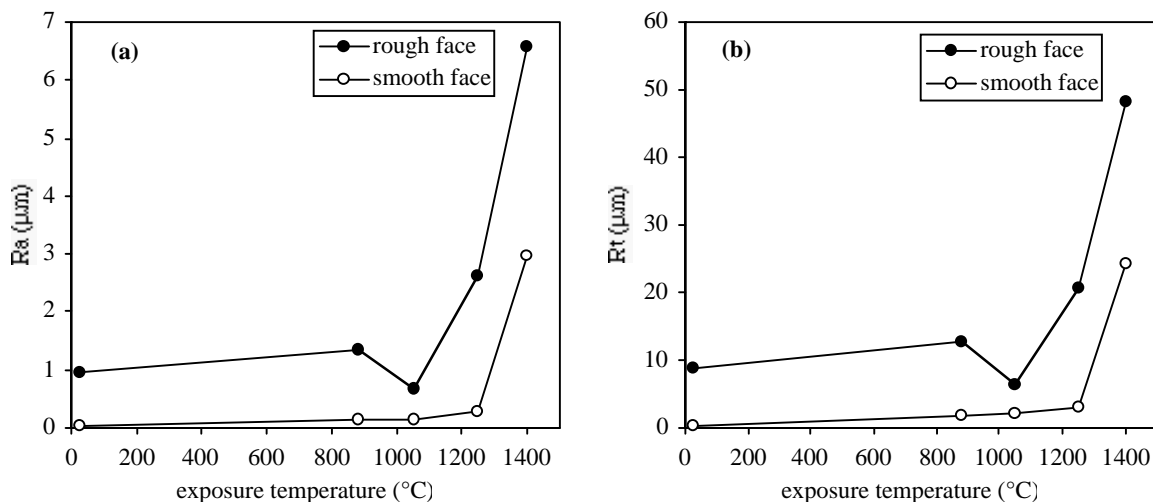
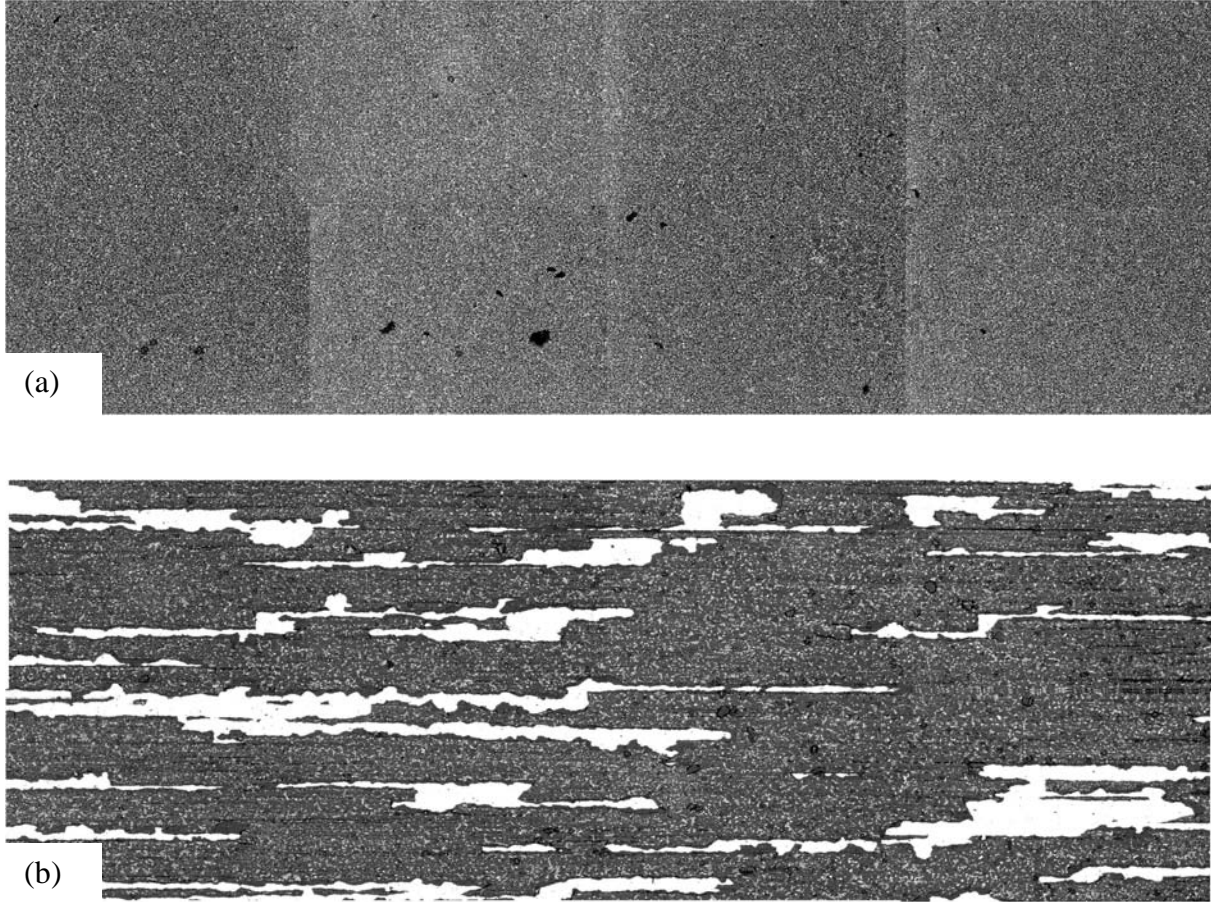


Figure IV- 43: Evolution des paramètres  $R_a$  (a) et  $R_t$  (b) en fonction de la température d'oxydation

Pour confirmer ces résultats, il est intéressant d'identifier les figures d'écaillage dans le cas d'un échantillon présentant des surfaces de rugosité différentes. La figure IV-44 présente des images MEB à faible grossissement des deux faces d'un même échantillon, respectivement caractérisées par des rugosité  $R_a$  de  $0,03 \mu\text{m}$  et  $0,96 \mu\text{m}$ , oxydé à  $1250^\circ\text{C}$  pendant 168 heures. Notons qu'aucun écaillage n'est détecté sur l'échantillon de faible



rugosité alors que de nombreuses écailles, en contraste blanc, sont présents sur la macrographie caractéristique du substrat rugueux. Quantitativement, la fraction surfacique écaillée représente 14 % et l'analyse individuelle des écailles montre que, caractérisées par une compacité et une élongation importantes (tableau IV-11), elles sont principalement orientées dans la direction des stries laissées par l'usinage du matériau (figure IV-45).



*Figure IV- 44: Micrographies de surface après 168 heures à 1250 °C*

*(a) Echantillon lisse*

*(b) Echantillon rugueux*

Surface écaillée (%)	Taille moyenne ( $\mu\text{m}^2$ )	Compacité ( $P^2/4\text{PiS}$ )	« aspect ratio »
14,3	2,50E+04	10,5	7,9

*Tableau IV- 11: Fraction surfacique écaillée, compacité et élongation des écailles pour l'échantillon rugueux ( $R_a = 0,96 \mu\text{m}$ )*

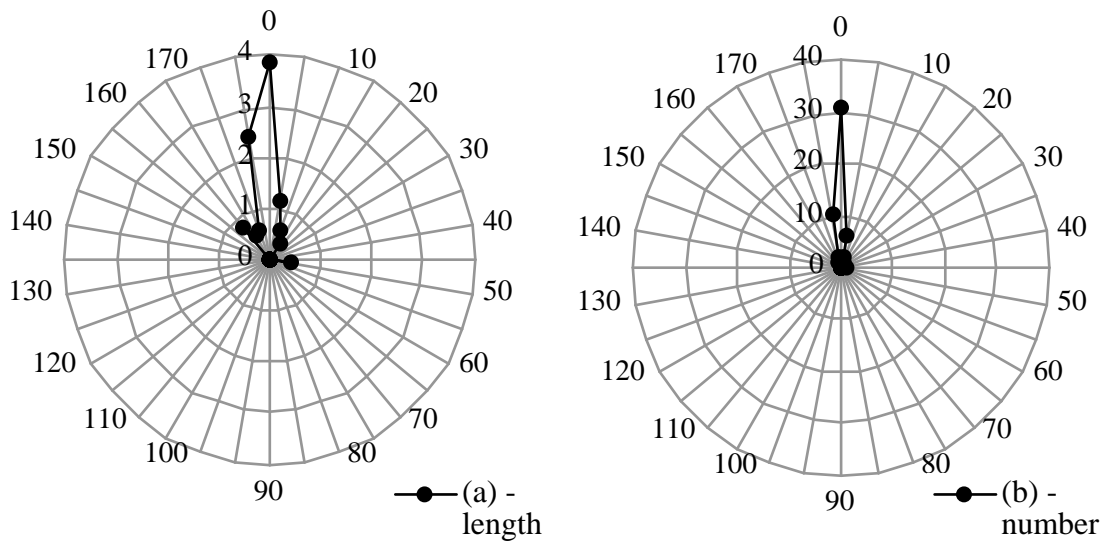


Figure IV- 45: Distribution angulaire des écailles pour l'échantillon rugueux ( $R_a=0,96 \mu m$ )

(a) Répartition en longueur

(b) Répartition en nombre

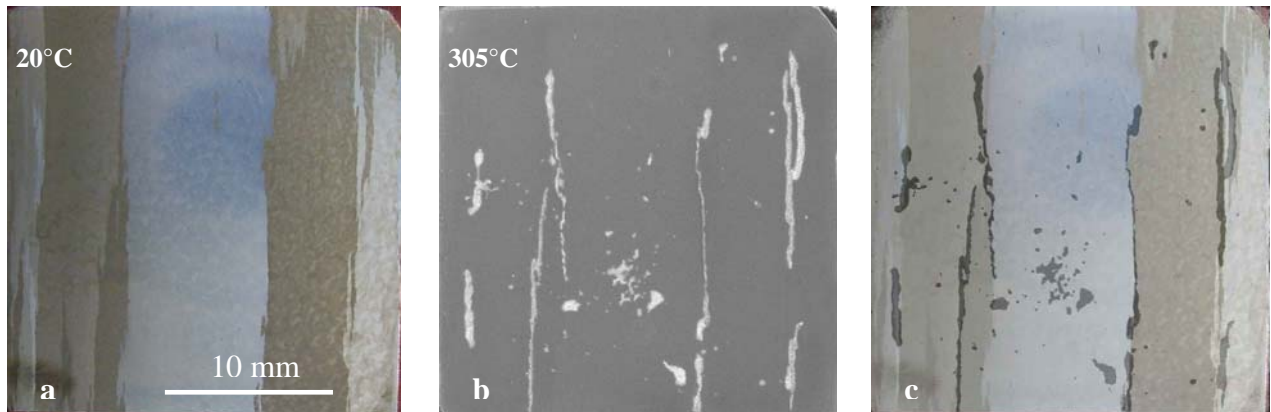
### 3.6.3 Effet de la microstructure

L'homogénéité des figures d'écaillage, discutée au paragraphe 3.6.1 et rencontrée dans de nombreux cas, n'est en réalité pas systématique. Dans certaines conditions que nous développerons dans la suite, il semble que l'écaillage final ainsi que les processus mis en œuvre pour qu'il se développe dépendent fortement des détails de la microstructure du substrat. En particulier, la présence des joints de grains mais également l'orientation cristalline des grains individuels ont un impact significatif sur l'endommagement des couches d'oxyde. Le suivi *in-situ* des processus d'écaillage permet de décomposer parfaitement les mécanismes qui prévalent lors de l'endommagement, d'un point de vue chronologique mais également en les mettant en relation avec les éléments saillants de la microstructure du substrat sous-jacent.

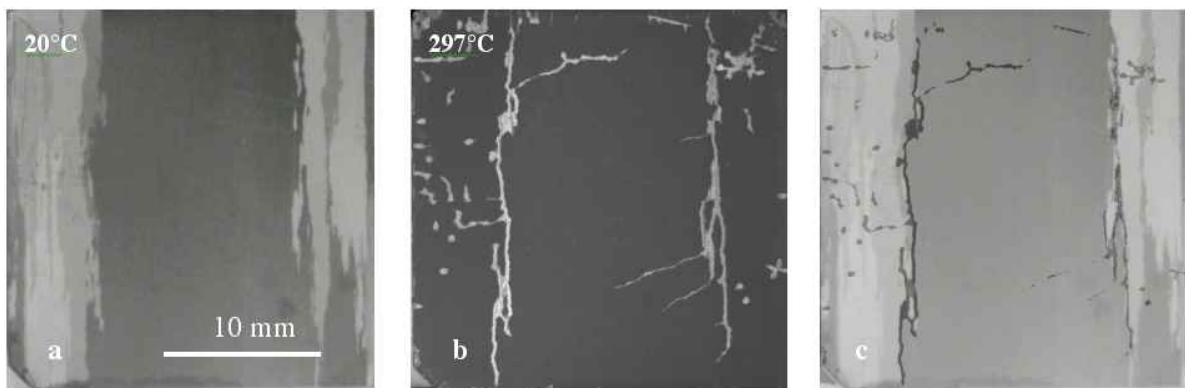
#### *Ecaillage préférentiel des joints de grains*

Le procédé d'élaboration du PM2000 génère la création d'une microstructure particulière à grains allongés et de taille importante donnant au matériau de bonnes caractéristiques mécaniques à haute température, en particulier en fluage. Ainsi, les échantillons étudiés sont généralement composés de seulement quelques grains, séparés par des joints très longs et relativement rectilignes (figures IV-46 (a) et IV-39 (a)). Les figures IV-46 (b) et IV-47 (b), extraites de séquences vidéo de choc thermique, montrent, après 384 heures de maintien à 1300 °C puis refroidissement naturel jusqu'à 300 °C environ, les figures d'écaillage qui se sont développées. Ces figures d'écaillage, identifiées à une température voisine de la température critique d'écaillage pour les conditions d'oxydation considérées,

correspondent aux premières phases de l'endommagement. On constate que l'endommagement, qui apparaît clairement en contraste blanc, est très similaire dans les deux cas puisqu'il dessine presque parfaitement le contour des joints de grains comme l'indiquent les figures IV-46 (c) et IV-47 (c) qui superposent les images de la microstructure du substrat et celles de la couche d'oxyde écaillée.



*Figure IV- 46: (a) Microstructure avant oxydation (b) Morphologie de surface après écaillage (384 hrs d'oxydation à 1300 °C) (c) Superposition des deux images*



*Figure IV- 47: (a) Microstructure avant oxydation (b) Morphologie de surface après écaillage (384 hrs d'oxydation à 1300 °C) (c) Superposition des deux images*

Dans ces deux exemples, représentatifs des figures d'écaillage obtenues dans environ 10% des essais réalisés, on observe un endommagement caractérisé par une morphologie particulière avec des écailles très longilignes pouvant atteindre 5 mm de long pour 0,5 mm de large. L'orientation des écailles initiales, parallèle à celle des joints de grains, peut être mis en relation avec le procédé d'élaboration du substrat. Elle correspond au sens de laminage du matériau. Si l'on superpose l'image de la microstructure et celle de la morphologie d'écaillage, il apparaît que ces zones écaillées sont situées au niveau des joints de grains. Cet écaillage a lieu juste après que la température critique d'écaillage n'ait été atteinte, soit environ 300 °C en regard des conditions expérimentales. L'écaillage se poursuit ensuite de manière classique comme cela a été présenté précédemment.

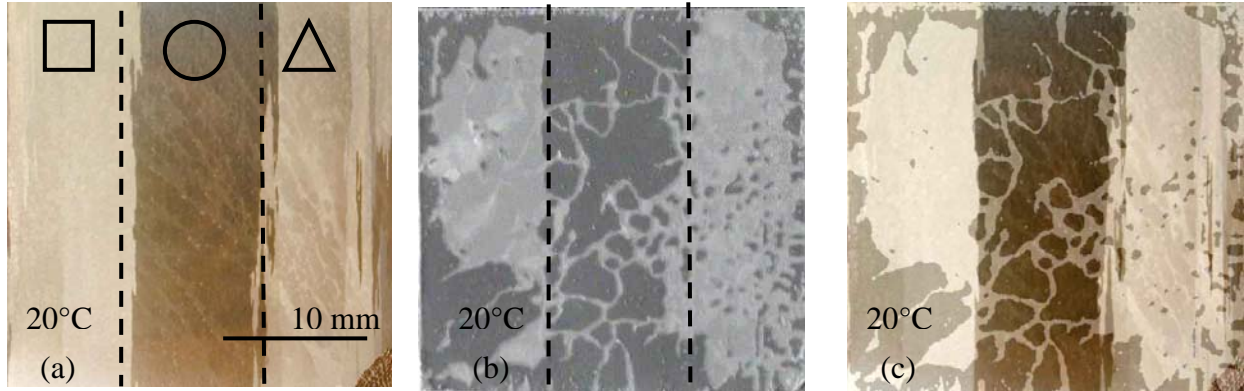
L'écaillage préférentiel des joints de grains au cours des premières séquences d'endommagement peut s'expliquer en considérant qu'ils sont caractérisés par un désordre chimique et morphologique particulier et qu'ils peuvent en conséquence être le siège d'une concentration spécifique des contraintes de compression subies par l'oxyde pendant le

refroidissement. De plus, lors du refroidissement, les joints de grains peuvent être des sites d'accommodation et de glissement entre les grains ce qui engendre l'occurrence de contraintes pouvant générer de l'écaillage. Egalement, lors des phases d'oxydation, les mécanismes et les vitesses de diffusion au niveau des joints de grains sont différents de ceux, rencontrés dans les grains. La couche d'oxyde ainsi formée a une microstructure différente et peut être le lieu de ségrégation d'impuretés présentes initialement dans le joint la rendant ainsi plus fragile.

Au-delà, lorsque le refroidissement se poursuit, l'écaillage se développe parfois de manière très hétérogène et se localise préférentiellement au niveau de certains grains au détriment des grains voisins.

### *Ecaillage préférentiel des grains*

La figure IV-48 (a) montre la microstructure typique d'un échantillon avant la phase d'oxydation de 384 heures à 1300 °C. La figure IV-48 (b) est quant à elle extraite de la séquence vidéo de refroidissement alors que l'échantillon a été refroidi jusqu'à température ambiante et que la totalité de l'écaillage s'est produite. Notons que cet échantillon a été refroidi à une vitesse rapide de 5 °C/sec par l'intermédiaire d'un porte-échantillons plongé dans l'azote liquide. On constate que l'écaillage des grains situés à droite et à gauche de l'image est beaucoup plus prononcé que l'écaillage du grain central sur lequel l'oxyde reste partiellement adhérent. Ceci est parfaitement mis en évidence en superposant, comme précédemment, les deux images du substrat initial d'une part et de la figure d'endommagement d'autre part (figure IV-48 (c)).



*Figure IV- 48: (a) Microstructure de l'échantillon (b) Morphologie de surface après écaillage (384 hrs à 1300 °C) (c) Superposition des deux images*

Cet endommagement préférentiel et inhomogène peut également être quantifié en traçant les cinétiques d'écaillage, caractéristiques de chacun des grains. Elles sont représentées à la figure IV-49 qui indique également à titre de référence la cinétique globale, correspondant à la moyenne des cinétiques individuelles. On note que le temps d'incubation et donc la température critique d'écaillage est très similaire pour les trois grains. Ces paramètres correspondent respectivement à environ 100 secondes et 310 °C. Comme nous l'avons vu précédemment, ce paramètre est directement lié à l'épaisseur de l'oxyde qui s'est développé à la surface lors du maintien à haute température. L'épaisseur d'alumine étant

globalement constante sur toute la surface de l'échantillon, il est naturel que les températures critiques d'écaillage (ou les temps d'incubation) soient proches pour les différents grains considérés.

En revanche, la fraction surfacique écaillée finale diffère significativement d'un grain à un autre. En effet, le grain central ne s'écaille que de 22 % alors que les grains latéraux s'écaillent respectivement de 57 % et de 80 %. En moyenne, l'échantillon présente un écaillage final de 56 %. Globalement, la vitesse d'écaillage en régime 1 s'élève à  $32.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , ce qui est de l'ordre de grandeur des vitesses moyennes obtenues pour des échantillons oxydés et subissant un choc thermique à forte vitesse de refroidissement. En revanche, les vitesses d'écaillage en régime 1 sont notablement différentes d'un grain à l'autre. Ces vitesses sont d'autant plus fortes que l'écaillage final est important et valent respectivement  $8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $35.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $140.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour les zones 1, 2 et 3 (respectivement  $\Delta$ ,  $\circ$  et  $\square$ ).

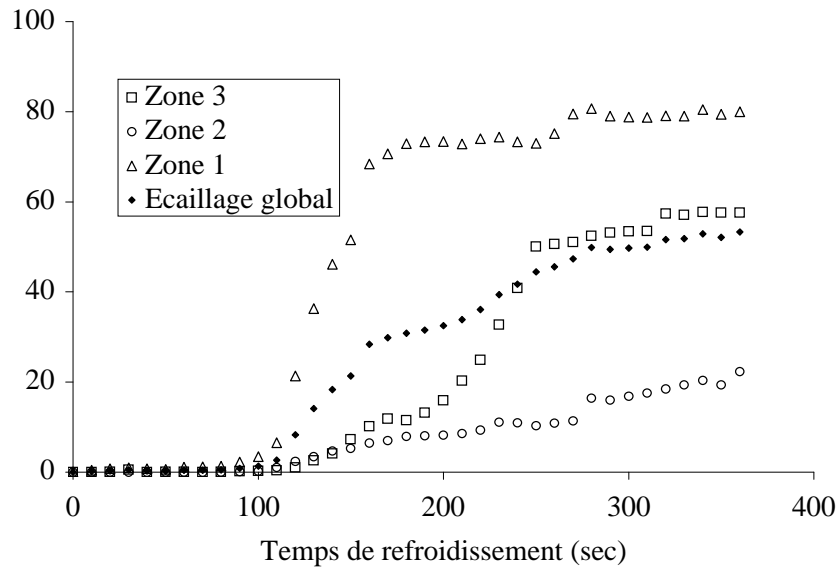


Figure IV- 49: Cinétiques d'écaillage globale et par zone

Une analyse morphologique zone par zone des écailles a été réalisée. Le nombre d'écailles analysées ainsi que leur taille, leur circularité et leur élongation moyennes sont répertoriés dans le tableau IV-12.

Zone		1		2		3	
Nombre d'écailles		236		212		574	
Taille moyenne	Ecart type	0,48	1,69	0,25	0,5	0,24	0,625
Circularité moyenne	Ecart type	0,74	0,24	0,64	0,25	0,73	0,24
Elongation moyenne	Ecart type	0,46	0,25	0,56	0,26	0,42	0,23

Tableau IV- 12: Synthèse des résultats de l'analyse morphologique des écailles par zone

Le nombre des écailles isolées de la zone 3 (grain situé à droite sur la figure IV-44 (a)) est supérieur à celui des deux autres zones. Dans cette zone, les écailles sont de taille modérée par rapport à la taille caractéristique de la zone 1. En zone 2, significativement moins écaillée, elles sont également de taille modérée. La circularité (relativement faible) et l'élongation (relativement forte) moyennes des écailles de la zone 2 (grain central) indiquent qu'elles ont

une forme majoritairement allongée révélant l'occurrence d'un endommagement préférentiel par fissuration. Les deux autres grains présentent quant à eux des formes d'écaille assez similaires, préférentiellement circulaires comme le suggèrent les valeurs moyennes de circularité autour de 0,73 et 0,74.

Par conséquent, outre la fraction surfacique écaillée et les vitesses d'écaillage, il apparaît que le type d'écaillage du grain central n'est pas identique à celui des deux autres grains. Etant donnée la mise en relation des hétérogénéités de l'écaillage avec la microstructure de l'échantillon, l'explication la plus plausible est qu'en fonction de l'orientation cristalline des grains, les propriétés de la couche d'oxyde et/ou les propriétés de l'interface métal/oxyde et/ou les contraintes générées au refroidissement divergent.

Poquillon [119 (Poquillon)] montre qu'en fonction de l'orientation cristallographique d'un superalliage monocristallin, les cinétiques d'oxydation peuvent être différentes. Il est possible qu'un tel phénomène se produise avec le PM2000 rendant inhomogène les caractéristiques de la couche d'alumine et favorisant l'écaillage de certaines zones.

Une seconde morphologie d'écaillage hétérogène est illustrée sur la figure IV-50 et sur la figure IV-51 (a) qui est une vue détaillée de la même zone. Cet écaillage concerne un échantillon refroidi à l'air naturel du laboratoire à la vitesse modérée de  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ . La comparaison des images (a) et (b) de la figure IV-50 montre, ici aussi, la relation évidente entre la microstructure sous-jacente et la morphologie d'écaillage finale, caractérisée par un grain central peu écaillé avec des écailles plutôt longilignes (« unidimensionnelles ») et des grains latéraux abondamment écaillés avec des écailles plutôt circulaires (« bidimensionnelles »).

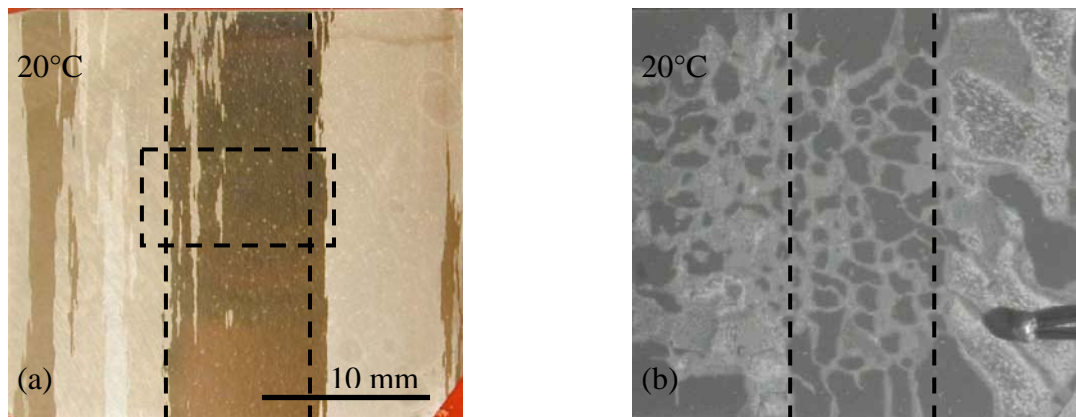


Figure IV- 50: (a) Microstructure de l'échantillon (b) Morphologie de surface après écaillage (384 hrs d'oxydation à  $1300^{\circ}\text{C}$ )

Pour cet échantillon, une analyse en diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) a été réalisée, avant oxydation et écaillage, sur une petite zone de la surface de  $2,9 \times 9,9\text{ mm}^2$  située au centre de l'échantillon. Cette zone est repérée à l'aide du rectangle en pointillé sur les figures IV-50 (a) et IV-51 (a).



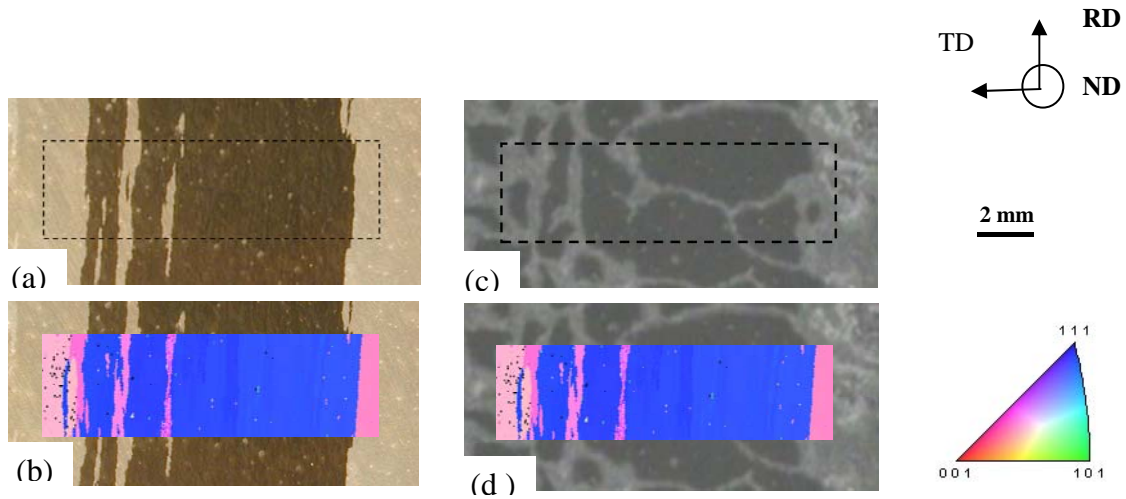


Figure IV- 51: (a) Détail de la microstructure  
 (b) Relation entre l'orientation cristalline (EBSD) et la microstructure  
 (c) Détail de la figure d'écaillage  
 (d) Relation entre l'orientation cristalline (EBSD) et la figure d'écaillage

Elle intègre le grain central ainsi qu'une partie des deux grains situés de part et d'autre. 13500 points de mesures ont été réalisés avec un pas de  $50 \mu\text{m}$  sur les axes horizontal et vertical. La figure IV-51 (b) illustre la superposition du résultat de l'analyse EBSD avec l'image de la microstructure. Les directions normales du grain central et des deux grains latéraux sont respectivement orientées selon des directions cristallographiques proches de (111) et de (211). Notons également qu'à l'intérieur du grain central, quelques zones très fines d'orientation (211) sont présentes. Comme cela a été conclu en analysant la figure IV-50, le grain central, visualisé sur la figure IV-51 à un grandissement plus important, s'écaille peu en comparaison des grains latéraux. Ceci suggère que l'orientation préférentielle du grain central, i.e. (111), engendre un écaillage limité car l'oxyde y est plus adhérent que sur les grains d'orientation (211) (figure IV-51 (d)). De plus, les quelques zones écaillées du grain central, sous forme allongées, correspondent aux zones du substrat, décrites précédemment et orientées selon (211) (figure IV-51 (d)). L'écaillage du grain orienté selon (111), semble se produire par un processus de fissuration donnant lieu à des écailles allongées reliées entre elles sous la forme d'un réseau de percolation et se connectant avec les écaillages, plus circulaires, des grains orientés selon (211).

Il est également intéressant d'analyser les aspects cinétiques de l'écaillage grain par grain, à savoir les vitesses d'écaillage en régime 1 d'une part et les fractions écaillées finales d'autre part. On note que ces deux paramètres varient dans le même sens. Les vitesses d'écaillage les plus élevées, pour les grains latéraux d'orientation (211) qui s'écaillent de 71% et de 85%, valent respectivement  $20. 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $30. 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Pour le grain central d'orientation (111), présentant un écaillage moindre de 60%, la vitesse d'endommagement est également plus faible s'établissant à  $9. 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Ainsi, la propension de l'oxyde à s'écailler mais également la vitesse d'écaillage dépendent fortement de l'orientation cristalline des grains sur lequel il se développe. Cette différence significative de comportement à l'écaillage peut s'expliquer si l'on considère que, selon l'orientation cristallographique :

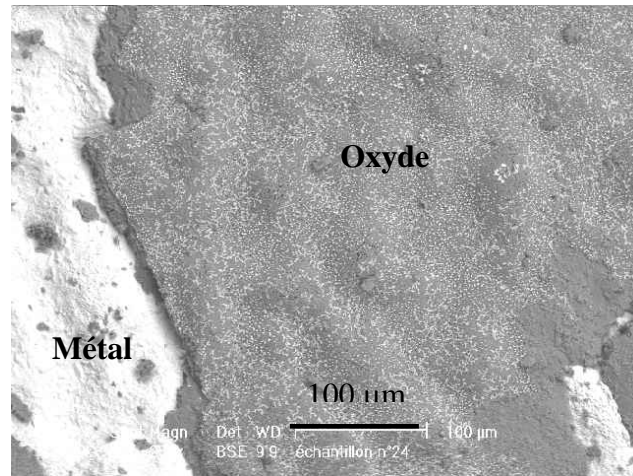
- les épaisseurs d'oxyde peuvent varier légèrement d'un grain à un autre, donnant lieu à des écaillages différentiels,

- les relations d'épitanie qui s'établissent entre l'alumine et le métal sous-jacent peuvent changer d'un grain à un autre, modifiant en conséquence les propriétés d'adhérence et l'amplitude locale des contraintes de croissance de l'oxyde,

En conséquence, les contraintes de compression générées par le refroidissement sont susceptibles de varier au sein de la couche d'oxyde et selon les caractéristiques des grains de métal sous-jacent, conduisant à l'écaillage hétérogène observé.

### ***Influence du plissement de la surface des grains (phénomène de « wrinkling »)***

Après leur oxydation à haute température, il s'avère que certains alliages aluminiformes ont une couche d'oxyde à la morphologie « plissée ». Appelé couramment « wrinkling » [110 (Tolpygo), 113 (Tolpygo), 120 (Yang)], ce phénomène se traduit par l'obtention d'une surface ondulée du substrat et de la couche d'oxyde comme cela est illustré sur la figure IV-52. Cette morphologie, identifiée sur certains échantillons testés, se développe et évolue pendant la phase d'oxydation de l'alliage et n'est pas, à ce titre, un résultat spécifique du refroidissement jusqu'à la température ambiante.



*Figure IV- 52: Image MEB montrant la surface « plissée » d'un échantillon après écaillage*

Les mécanismes de formation des zones plissées sont encore mal connus. Il est cependant admis que l'un des phénomènes précurseurs à l'apparition des plissements est la croissance latérale de la couche d'oxyde parallèlement au substrat. Cette croissance latérale, contrairement à la croissance classique à l'interface métal/oxyde ou à la surface de la couche, peut résulter de la formation d'oxyde au sein de la couche existante, ou peut simplement être la conséquence de changements volumétriques lorsque le métal se transforme en oxyde. Dans ce dernier cas, des contraintes de croissance de compression se développent, parallèlement à l'interface métal/oxyde, au sein de l'oxyde qui stocke ainsi une certaine énergie élastique. Le plissement du grain correspond alors à un mode de déformation permettant de réduire l'énergie élastique. Ainsi, il s'agit d'un phénomène de relaxation des contraintes conduisant à une diminution importante du niveau de contrainte dans la couche d'oxyde [110 (Tolpygo), 113 (Tolpygo)].

La figure IV-53 (a) donne la morphologie de surface après refroidissement et écaillage d'un échantillon oxydé 384 heures à 1300 °C puis refroidi rapidement à la vitesse de



5 °C/sec par l'intermédiaire d'un porte-échantillons plongé dans l'azote liquide. Cet échantillon est constitué de trois gros grains aux orientations cristallographiques différentes. Ils présentent respectivement des directions normales parallèles à (211) (grains supérieur et inférieur) et (111) (grain central). La micrographie (b) décrit la figure d'écaillage globale obtenue et la micrographie (c) présente le détail de la zone entourant le joint entre le grain central et le grain inférieur.

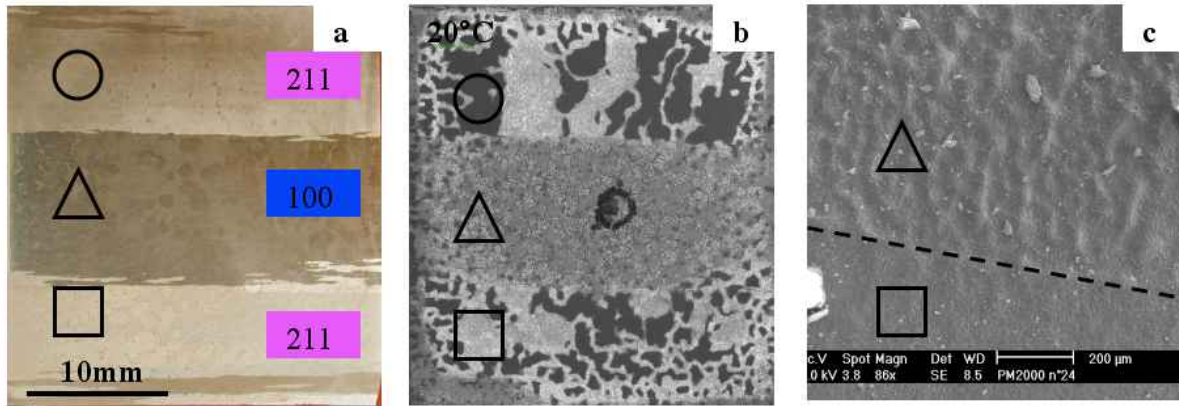


Figure IV- 53: (a) Microstructure de l'échantillon et résultat de l'analyse EBSD grain par grain, (b) Morphologie finale d'écaillage, (c) Image MEB de l'interface entre deux grains

Visuellement, on note que le grain central présente un écaillage aux caractéristiques spécifiques différentes de celles, des grains supérieur et inférieur. Ces derniers sont partiellement écaillés de manière classique comme le montre l'analyse des contrastes des différentes zones de l'image (b). Au contraire, au niveau du grain central, il ne subsiste quasiment aucune région où la couche d'oxyde est restée adhérente et le substrat apparaît clairement plissé, en particulier sur l'image (c) réalisée à fort grandissement. En comparaison, les surfaces des grains supérieur et inférieur sont parfaitement lisses. Ceci suggère que l'apparition du plissement est à mettre en relation avec l'orientation cristallographique des grains, comme le propose par ailleurs Tolpygo [113 (Tolpygo), 121 (Tolpygo)] . On constate également que le plissement des grains, par un effet de déformation de surface, est un facteur favorisant l'écaillage.

Au-delà des typologies et des morphologies d'écaillage, les cinétiques d'écaillage dépendent également de la propension des grains à subir le phénomène de plissement. Ces cinétiques, obtenues pour chacun des trois grains, sont présentées à la figure IV-54. Classiquement, les temps d'incubation à l'écaillage (températures critiques d'écaillages), les fractions surfaciques écaillées totales et les vitesses d'écaillage en régimes 1, 2 et 3 ont été déterminés.

Les temps d'incubation sont très similaires pour les trois grains ; ils correspondent à une température critique d'écaillage d'environ 510 °C.

Comme cela été indiqué sans ambiguïté par les observations microstructurales des écaillages, les fractions surfaciques écaillées totales sont notablement différentes selon les grains considérés. Le grain plissé de normale proche de (111) présente un écaillage de 75 % alors que les grains non plissés supérieur et inférieur de normale proche de (211) sont écaillés à 39 % et 59 % respectivement. On peut noter qu'il existe une différence significative d'amplitude d'écaillage pour les deux grains présentant une orientation cristalline similaire.

De même, les vitesses d'écaillage dépendent fortement du grain considéré (Tableau IV-13). En régime 1, la vitesse d'écaillage de l'oxyde développé sur le grain plissé est excessivement rapide. Elle est entre trois et six fois supérieure à la vitesse caractéristique des grains non plissés. Cette tendance, quoique moins prononcée, se poursuit dans le régime 2 et dans une moindre mesure dans le régime 3. Remarquons que les valeurs des vitesses d'écaillage en régime 1 sont tout à fait comparables avec celles, identifiées au paragraphe « *Ecaillage préférentiel des grains* » pour un échantillon oxydé et refroidi dans des conditions similaires.

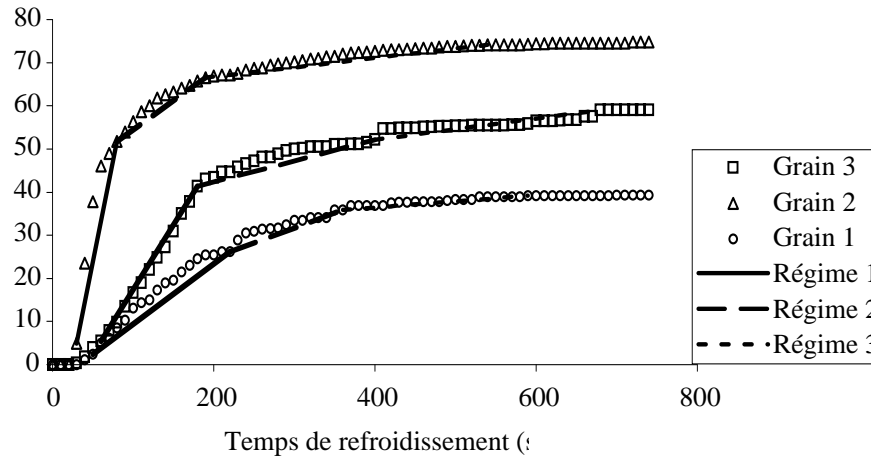


Figure IV-

54:

#### Cinétiques d'écaillage grain par grain

Grain		$\Delta$	O
Régime 1 (% écaillé/sec)	0,29	0,936	0,14
Régime 2 (% écaillé/sec)	0,049	0,134	0,068
Régime 3 (% écaillé/sec)	0,024	0,022	0,014

Tableau IV- 13: Vitesses d'écaillage par grain et pour trois sections

Globalement, des différences significatives d'écaillage apparaissent entre les grains plissés et les grains non plissés. Ces différences, qui se traduisent très nettement sur les caractéristiques spécifiques des cinétiques d'écaillage, peuvent s'expliquer en considérant l'instabilité de la couche d'oxyde lorsque celle-ci s'ondule sous l'effet du plissement du grain métallique sous-jacent. Comme le montre la figure IV-55, les contraintes de compression favorisent un décollement de la couche au niveau des sommets des profils d'onde générés par le plissement. De ce fait, lors des transitoires résultants des chocs thermiques, il suffit d'une contrainte plus faible que celle, requise lorsque aucun plissement n'est présent, pour générer l'écaillage.

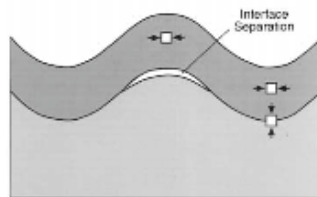
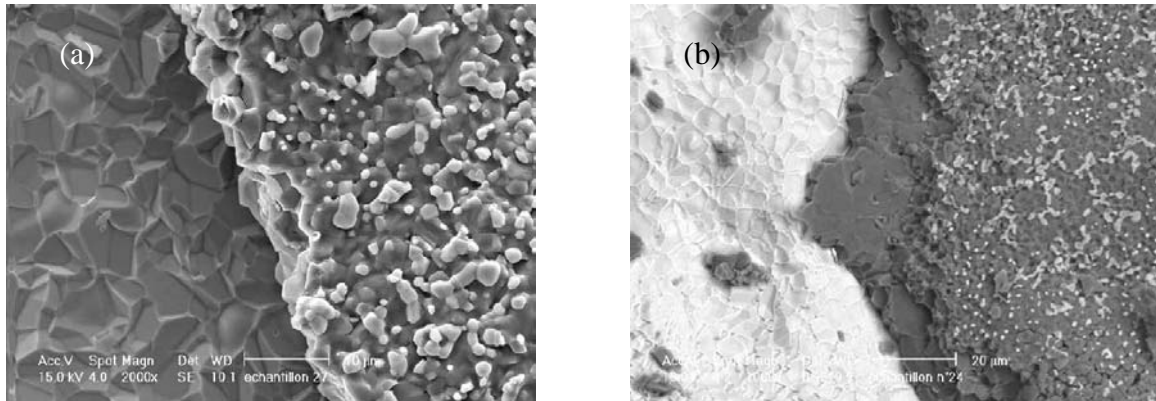


Figure IV- 55: Etat des contraintes sur une couche d'oxyde ondulée [113 (Tolpygo)]

Cet état de contrainte particulier est susceptible de générer des ruptures qui s'initient à l'interface métal/oxyde et qui se propagent parallèlement à l'orientation moyenne de la surface du substrat. A cause de l'ondulation, ces fissures se développent au travers de l'oxyde donnant lieu à la formation de zones de rupture cohésive. Contrairement aux faciès caractéristiques des grains non plissés présentant des ruptures nettes entre l'oxyde et le substrat (figure 56 (a)), les faciès caractéristiques des grains plissés font apparaître des zones de rupture au sein même de l'oxyde en parfaite cohérence avec l'état de contrainte discuté ci-dessus (figure 56 (b)).



*Figure IV- 56: Morphologie de rupture de la couche d'oxyde*

(a) Surface non plissée  
(b) Surface plissée

### 3.6.4 Effet de la vitesse de refroidissement au cours de chocs thermiques

Comme cela est mentionné dans la littérature [113 (Tolpygo), 114 (Mougin), 122 (Montealegre), 123 (Evans)], la vitesse de refroidissement des échantillons est un paramètre pouvant agir sur les mécanismes d'écaillage. Lors d'un refroidissement « lent », l'évolution des contraintes imposées par le substrat à la couche d'oxyde est progressive et lente. Cette évolution spécifique permet en particulier à l'oxyde d'accommoder les déformations engendrées par des mécanismes de fluage. Néanmoins, comme nous l'avons vu précédemment, le refroidissement lent dans l'atmosphère naturelle du laboratoire peut générer des écaillages significatifs. Dans de nombreux cas, ces écaillages s'avèrent homogènes, mais ils peuvent également, en particulier lorsque les grains de l'alliage métallique qui s'oxyde sont fortement désorientés, présenter une hétérogénéité notable. Ainsi, les joints de grains s'écaillent préférentiellement et selon leur orientation cristallographique, les différents grains présentent des vitesses d'écaillage et des fractions surfaciques écaillées significativement différentes.

Nous avons aussi, dans le paragraphe qui précède, évoqué l'impact de la vitesse de refroidissement sur les caractéristiques des cinétiques d'écaillage. L'objet du présent paragraphe est d'analyser en détail cette influence. L'analyse est réalisée sur un ensemble de treize échantillons oxydés à 1300 °C pendant 384 heures puis, refroidis par convection naturelle pour neuf d'entre eux et refroidis par conduction sur un porte-échantillons en aluminium plongé dans de l'azote liquide pour quatre d'entre eux. Les vitesses de refroidissement correspondantes sont respectivement de 0,5 °C.s<sup>-1</sup> et de 5 °C.s<sup>-1</sup>.

Pour cela, il est intéressant, dans un premier temps de déterminer si, compte tenu de la faible épaisseur d'oxyde qui croît à la surface de l'alliage PM2000, il existe un gradient thermique.

### ***Régime thermique***

Afin de connaître les conditions thermiques qui s'établissent dans l'épaisseur des échantillons lors du choc thermique induit par le refroidissement rapide, un calcul numérique en régime transitoire est réalisé à l'aide du logiciel COMSOL®. L'objectif est de déterminer si, au cours du choc, un gradient thermique s'établit entre la surface de la couche d'oxyde et l'interface métal/oxyde. En effet, la présence d'un gradient thermique, inexistant en refroidissement lent au cours duquel un équilibre des températures s'établit en continu, est susceptible de d'altérer l'état de contrainte dans la couche d'oxyde et modifier ainsi les caractéristiques d'écaillage.

Le modèle utilisé pour le calcul transitoire est décrit à la figure IV-57 (a). Celui-ci est composé du porte-échantillons, représenté ici par un rondin d'aluminium de 40 mm de haut et 40 mm de diamètre. La faible hauteur du porte-échantillons, non représentative de celle utilisée lors des essais, est choisie afin de conduire une simulation correspondant à une situation extrême caractérisée par un refroidissement excessivement rapide (typiquement  $75\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  en début de refroidissement). L'échantillon de PM2000 est un disque de 25 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur, recouvert d'une couche d'alumine de  $35\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le calcul est conduit dans des conditions axisymétriques bidimensionnelles. La surface du bord du porte-échantillons, considérée comme adiabatique, ne génère pas d'échange de chaleur avec l'environnement extérieur (zone hachurée). Au contraire, des conditions de convection naturelle et de rayonnement ont été imposées ( $h = 10\text{ W/m}^2\text{.K}$  et  $\varepsilon = 0,94$ ) sur la surface supérieure et la surface latérale de l'échantillon, et la surface supérieure du porte-échantillons (zone pointillée).

A l'instant initial, les températures de la face inférieure du porte-échantillons (T2) et de la face supérieure de l'échantillon (T1) sont portées respectivement à 278 K et à 1273 K. Ensuite afin de simuler le choc thermique, on impose un refroidissement forcé à la face supérieure de l'échantillon en abaissant T1 jusqu'à la température ambiante, soit 293 K. Par ailleurs, T2 est maintenue constante pendant toute la phase simulée de refroidissement.

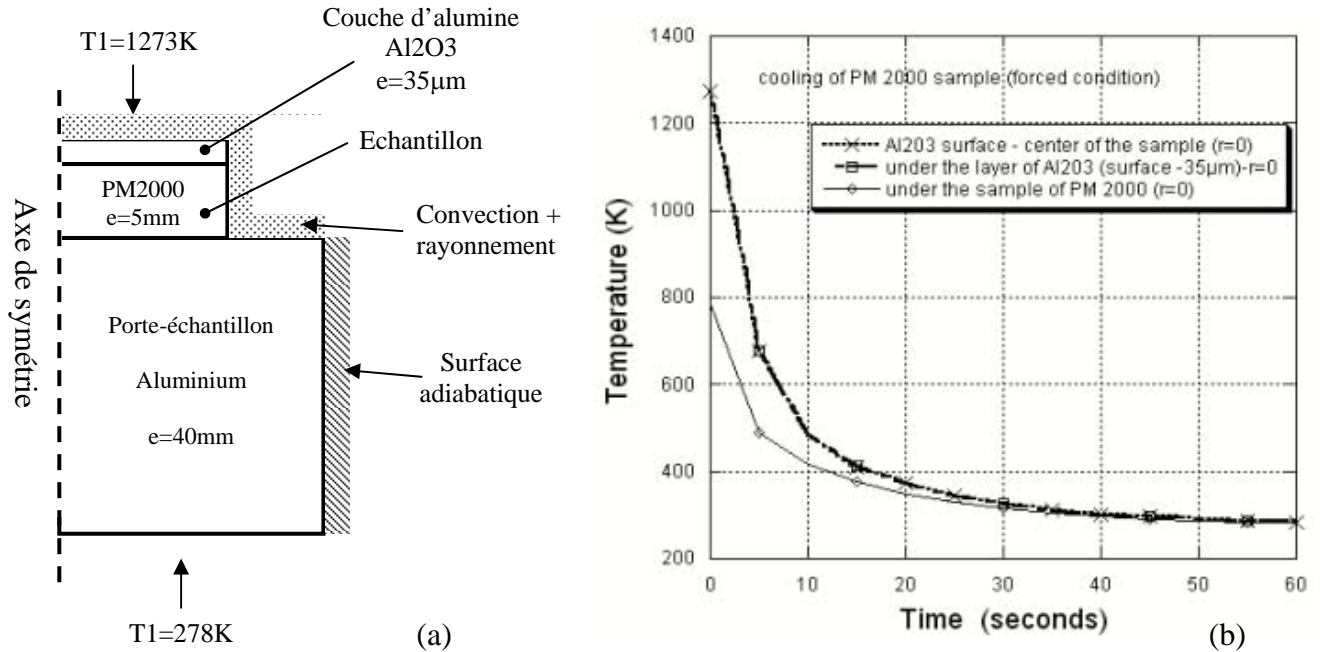


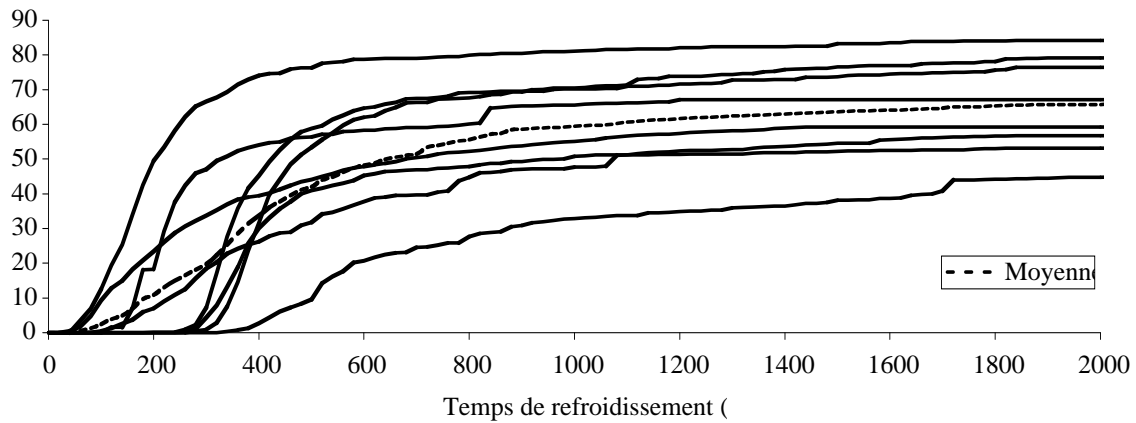
Figure IV- 57: (a) Modèle et conditions aux limites lors utilisés pour les calculs (b) Graphe donnant l'évolution des différentes températures lors du refroidissement

Le graphe de la figure IV-57 (b) donne l'évolution temporelle en cours de refroidissement forcé de la température de surface, de la température à l'interface métal/oxyde et de la température à l'interface échantillon/porte-échantillons. Comme cela a été indiqué, le refroidissement très rapide, environ 60 secondes) est lié à la faible hauteur, délibérément choisie, du porte-échantillons, mais également au fait que les résistances thermiques de contact au niveau des différentes interfaces n'ont pas été prises en compte. Ces résistances traduisent le changement de conductivité thermique au niveau de l'interface des différents éléments du modèle. Elles dépendent de divers paramètres, en particulier l'état de surface des différents éléments et des pressions de contact, et sont particulièrement difficiles à estimer. Le gradient dans l'épaisseur totale de l'échantillon à une valeur relativement importante au début du refroidissement, soit un peu plus de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cependant, l'intensité de ce gradient décroît fortement et atteint une valeur nulle en un peu plus de 30 secondes, soit à mi-refroidissement. Là encore, cette évolution est cohérente avec les mesures réalisées expérimentalement.

Au niveau de la couche d'alumine, malgré le refroidissement très rapide, le gradient thermique entre l'interface métal/oxyde et la surface de l'échantillon a une valeur pratiquement nulle pendant toute la phase de refroidissement. Cette faible valeur est la conséquence de la faible épaisseur de la couche d'alumine et de sa bonne conductivité thermique pour cette gamme de matériaux ( $38\text{ W/m.K}$  à  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $6\text{ W/m.K}$  à  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le gradient peut donc être négligé et ne peut pas être considéré comme un paramètre pouvant agir sur les mécanismes d'écaillage lors de ce type d'essai.

### ***Cinétiques d'écaillage, fractions surfaciques écaillées et vitesses d'écaillage***

L'ensemble des cinétiques d'écaillage des échantillons refroidis à la vitesse de  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  ainsi que la cinétique moyenne sont représentées par les graphes de la figure IV-58.



*Figure IV- 58: Faisceau des cinétiques d'écaillage des échantillons refroidis lentement  
(384 hrs d'oxydation à 1300 °C)*

En premier lieu, on constate une très forte dispersion des cinétiques d'écaillage des échantillons refroidis à la vitesse de  $0,5\text{ °C.s}^{-1}$ . Cette dispersion est notable au niveau des temps d'incubation à l'écaillage, et donc des températures critiques d'écaillage ; mais également au niveau des vitesses d'écaillage et des fractions surfaciques écaillées finales. A titre d'exemple, l'écart-type calculé sur les températures critique d'écaillage est de  $138\text{ °C}$ . Ces dispersions sont vraisemblablement à mettre en relation avec les microstructures particulières de chaque échantillon étudié. Nous avons en effet constaté et discuté au paragraphe 3.6.3.b que selon l'orientation cristallographique des grains oxydés, la propension à l'écaillage pouvait varier significativement. Dans certains cas, correspondant aux quelques cinétiques aux caractéristiques proches de la cinétique moyenne, ces différences d'écaillage entre grains peuvent globalement se compenser et conduire à des comportements à l'écaillage similaire pour des échantillons différents. En revanche dans d'autres cas, si l'ensemble des grains présents sont d'orientation cristallographique proche et sensibles ou au contraire peu sensibles à l'écaillage, alors les caractéristiques des cinétiques sont susceptibles de diverger fortement par rapport à ce comportement global moyen.

Pour le refroidissement plus rapide ( $5\text{ °C.s}^{-1}$ ), une dispersion similaire existe (figure IV-59), à cause des mêmes raisons microstructurales, mais elle est beaucoup moins large. Dans ce cas, il semble donc que les effets d'endommagement générés par la forte vitesse de refroidissement soit prépondérant par rapport aux effets liés aux spécificités cristallographiques des grains oxydés. Sur le graphe de la figure IV-59, la cinétique moyenne correspondant au refroidissement lent à raison de  $0,5\text{ °C.s}^{-1}$  est également représentée à titre de comparaison. On remarque que pour le refroidissement à la vitesse de  $5\text{ °C.s}^{-1}$ , les fractions écaillées finales sont plus importantes. En moyenne, elle s'élève à  $83\%$  avec un écart-type de  $6,8\%$ , contre  $66\%$  (écart-type  $12,5\%$ ) pour le cas du refroidissement à la vitesse de  $5\text{ °C.s}^{-1}$  (tableau IV-14). Egalement, les vitesses d'écaillage dépendent fortement des vitesses de refroidissement des échantillons. En régime 1 par exemple, les vitesses moyennes d'écaillage sont respectivement de  $44 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  et de  $20 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  pour les échantillons refroidis à la vitesse de  $5\text{ °C.s}^{-1}$ , et de  $0,5\text{ °C.s}^{-1}$  (tableau IV-15).

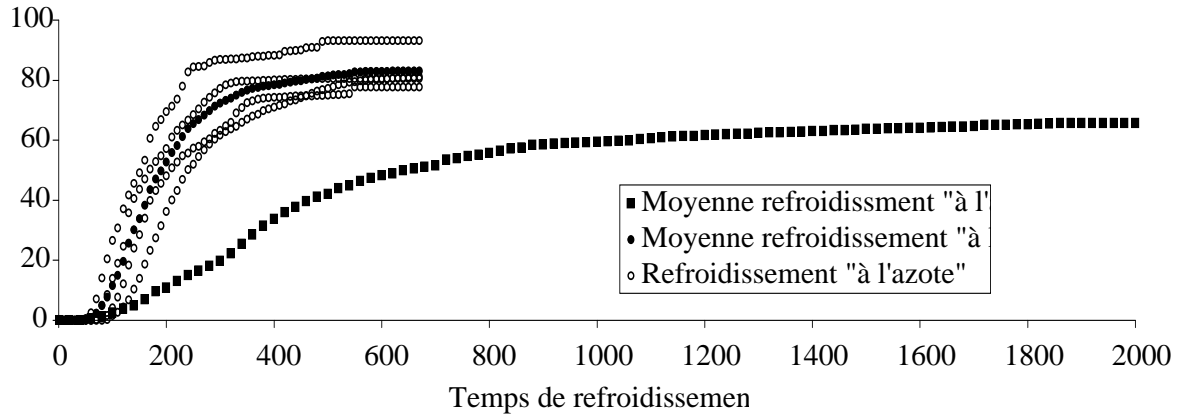


Figure IV- 59: Faisceau des cinétiques d'écaillage des échantillons oxydés 384 heures à 1300°C puis refroidis à la vitesse de 5 °C.s<sup>-1</sup>

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fraction écaillée (%)	84,20	53,00	59,20	79,10	67,00	56,70	76,40	48,10	70,00
Moyenne / Ecart type	66					12,50			

Tableau IV- 14: Fractions écaillées des échantillons refroidi lentement

Echantillon	1	2	3	4	Moyenne
Fraction écaillée (%)	93	80	78	81	83
Ecart type	6,8				

Tableau IV- 15: Fractions écaillées des échantillons refroidi rapidement

L'analyse des fractions surfaciques écaillées, des vitesses d'écaillage et des températures critiques d'écaillage révèle clairement que la vitesse de refroidissement au cours du choc thermique a une influence importante sur le comportement à l'écaillage de l'alumine. A ce stade, il est intéressant de considérer plus en détail les températures critiques d'écaillage dans les deux cas de refroidissement étudiés. Ces températures critiques sont reportées sur la figure IV-60, ainsi que les dispersions associées. Pour le cas du refroidissement à la vitesse de 0,5 °C.s<sup>-1</sup>, la température critique moyenne, consécutive à une oxydation initiale de 384 heures à 1300 °C, est de 309 °C et s'inscrit parfaitement dans l'alignement des températures critiques mesurées en fonction de l'épaisseur d'oxyde et discutées au paragraphe 3.2.2. Ceci confirme de manière satisfaisante l'hypothèse émise confirmant que le mécanisme d'endommagement de la couche d'oxyde correspond au mode d'écaillage par cloquage (buckling). On constate également que la dispersion des valeurs de température se fait de part et d'autre de la droite représentative ce qui confirme également que les cas extrêmes rencontrés correspondent à des conditions particulières pour lesquelles les quelques grains oxydés présents dans les échantillons sont caractérisés par de faibles désorientations d'orientation cristallographique.

Pour les essais en refroidissement rapide (5 °C.s<sup>-1</sup>) consécutifs à un maintien de 384 heures à 1300 °C, la température critique moyenne d'écaillage est très supérieure, elle est égale à 525 °C. Cette augmentation de la température critique d'écaillage relative à un accroissement de la vitesse de refroidissement est discutée par Evans [123 (Evans)]. C'est la capacité du système métal/oxyde à relaxer les contraintes provoquées par le choc thermique qui se trouve réduite lorsque la vitesse de refroidissement augmente. En effet, l'intervalle de

temps au cours duquel le bimatériel peut accommoder ces contraintes par fluage est d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est importante. En conséquence, des dégradations de la couche d'oxyde ou plus exactement de l'interface entre la couche et le substrat dans le cas du mode de cloquage identifié, se produisent préférentiellement, à plus haute température mais également à des vitesses plus importantes. C'est donc une sorte de transition ductile/fragile de l'interface, d'autant plus haute que la vitesse de refroidissement est grande, qui contrôle le comportement en écaillage de l'oxyde. Tolpygo et Clarke ont par ailleurs mis en évidence, par des mesures de photoluminescence [113 (Tolpygo)], la présence de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde après le refroidissement de l'échantillon. Ces contraintes qui n'ont pu se relaxer complètement par fluage sont croissantes avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

Dans le cas du refroidissement rapide, la température critique d'écaillage a été également mesurée pour un échantillon oxydé à 1300 °C pendant 167 heures (épaisseur d'oxyde 12 µm). Elle est reportée sur le graphe de la figure IV-60. La différence entre cette température critique et celle, caractéristique d'un échantillon ayant développé une couche d'alumine de même épaisseur (même durée d'oxydation) mais refroidi à la vitesse de 0,5 °C.s<sup>-1</sup> est très similaire à la différence de température critique discutée précédemment et caractéristique des échantillons oxydés pendant 384 heures. Il est alors tentant de relier les points caractéristiques du refroidissement rapide par une droite parallèle à la droite décrivant les caractéristiques du refroidissement lent. Ce faisant, on peut conclure que le mécanisme d'écaillage préférentiel dans le cas du refroidissement rapide est le même que celui, caractéristique du refroidissement lent à savoir, le mécanisme de cloquage (buckling) largement commenté au paragraphe 3.3.

Le décalage en température peut alors s'expliquer par une différence dans l'énergie de rupture interfaciale comme le suggère Evans [123 (Evans)] qui note que cette dernière est d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est forte, conduisant à un écaillage plus rapide et plus important.

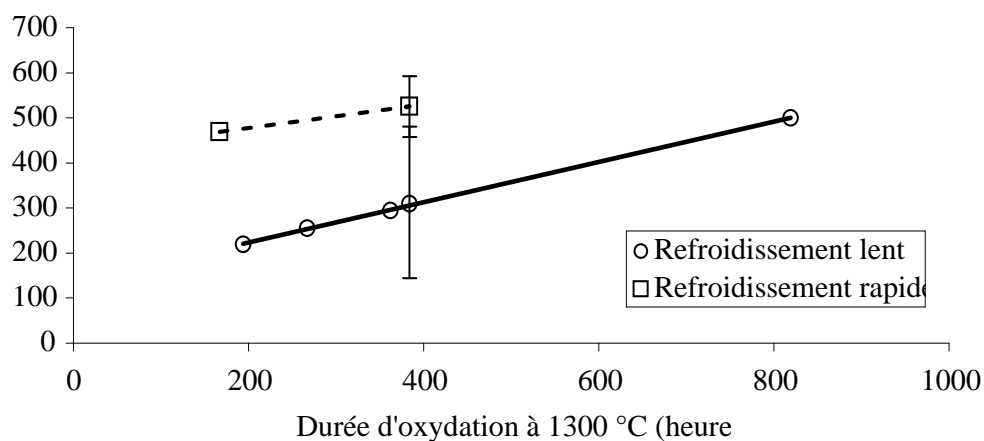
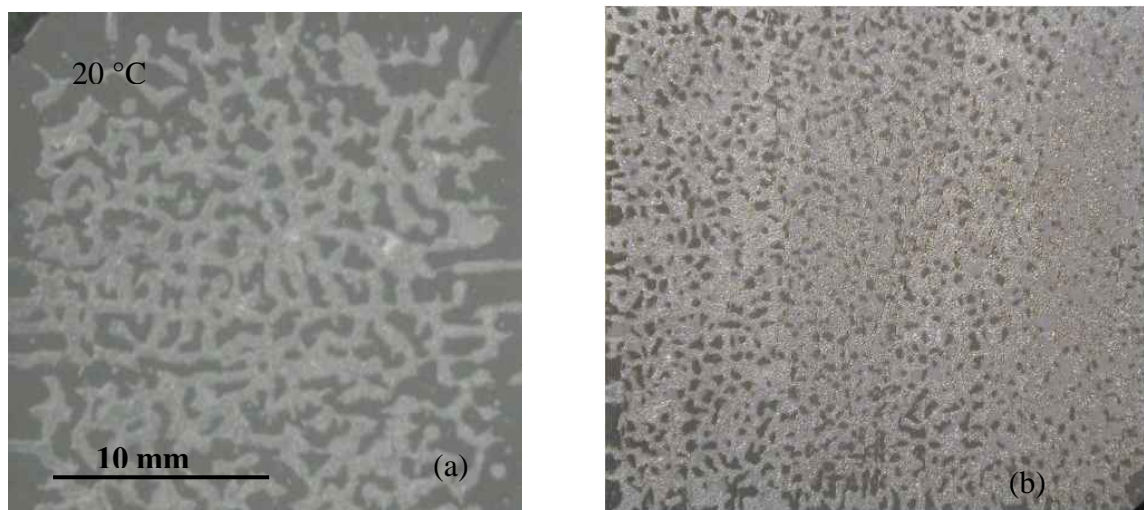


Figure IV- 60: Températures critiques d'écaillage des échantillons refroidis aux vitesses de 5 °C.s<sup>-1</sup> et 0,5 °C.s<sup>-1</sup>



### *Morphologie des écailles*

La figure IV-61 représente les figures finales d'écaillage pour des échantillons oxydés 384 heures à 1300 °C puis refroidis à la vitesse de  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  (a) et à la vitesse de  $5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  (b). Ces micrographies montrent que l'endommagement caractéristique morphologiquement très différents selon la vitesse de refroidissement. C'est en particulier la taille des écailles qui semble être la caractéristique la plus dépendante de la vitesse de refroidissement. Pour l'échantillon refroidi rapidement, les écailles sont nombreuses et de petite taille alors que pour l'échantillon refroidi lentement, les écailles sont largement dispersées et de grande taille.



*Figure IV- 61: Morphologie de l'écaillage pour des échantillons oxydés 384 heures à 1300 °C puis refroidis à la vitesse de  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  (a) et à la vitesse de  $5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  (b)*

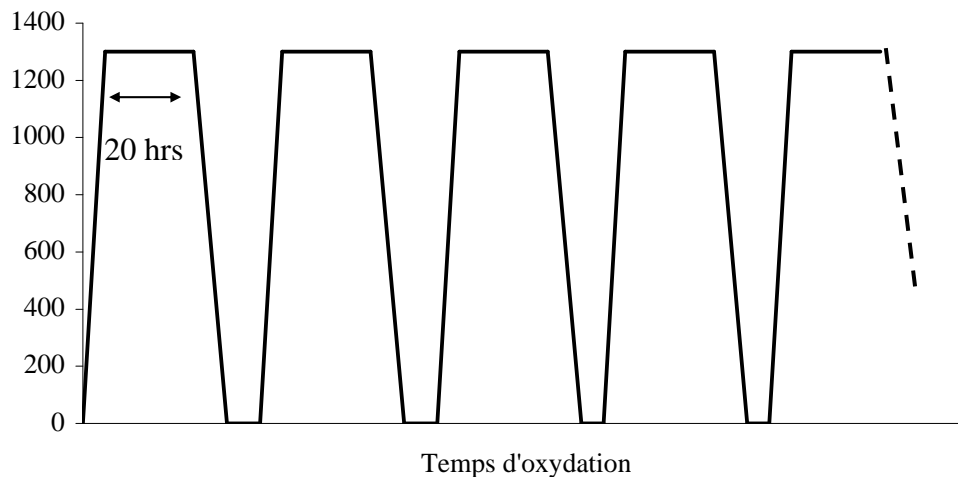
Le tableau IV-16 résume les paramètres morphologiques des écailles obtenues respectivement pour les échantillons refroidis à  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  et  $5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ . Classiquement, les tailles moyennes, les circularités et les élongations sont répertoriées. On constate que les caractéristiques de circularité et d'élongation diffèrent relativement peu, indiquant que les formes globales des écailles sont assez proches. En revanche, l'analyse des tailles moyennes des écailles confirment les observations microstructurales présentées précédemment. Les écailles consécutives au refroidissement rapide sont plus fines d'un ordre de grandeur environ par rapport à celles, produites au cours du refroidissement lent. Ceci rappelle phénoménologiquement les mécanismes mis en jeu pendant les processus de germination – croissance opérant par exemple lors des transformations de phase liquide - solide. Dans ce cas, le nombre de germes atteignant la taille critique requise pour se développer irréversiblement est d'autant plus grande que la surfusion imposée au matériau est importante. Ces germes croissent alors sous forme de cristallites solides de petite taille. Dans le cas des écailles d'oxyde, il est probable qu'une vitesse de refroidissement importante génère, de façon similaire, la formation de nombreuses cloques par décohésion interfaciale. Ces cloques se développent ensuite sous la forme d'écailles d'autant plus petites que le nombre de cloques initiales est grand. Pour le refroidissement lent, les cloques initiales sont moins nombreuses et peuvent se développer, parce qu'elles interagissent moins avec les cloques voisines plus éloignées, selon une plus grande amplitude spatiale.

	Surface écaillée (%)	Taille (mm <sup>2</sup> )		Circularité		Elongation	
		Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
<b>Refroidissement lent</b>	67,33	0,37	0,28	0,87	0,15	0,28	0,20
<b>Refroidissement rapide</b>	85,50	0,03	0,04	0,92	0,09	0,28	0,16

*Tableau IV- 16: Propriétés morphologiques moyennes des écailles des échantillons refroidis à  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  et  $5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$*

### 3.6.5 Effet du Cyclage thermique

Si l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se développe à la surface du substrat métallique est le paramètre qui contrôle en premier lieu les caractéristiques d'écaillage, les conditions de refroidissement sont aussi particulièrement importantes comme nous l'avons au paragraphe précédent. Pour une vitesse de refroidissement donnée, il est particulièrement intéressant d'analyser la résistance à l'écaillage de l'alliage lorsqu'il est soumis à des conditions d'oxydation cyclique, i.e. lorsqu'il subit des phases successives de maintien à haute température et de choc thermique. Ces conditions de sollicitations thermiques et physico-chimiques sont par ailleurs plus représentatives des conditions de sollicitations réelles en milieu industriel. La préparation des échantillons est conforme à la procédure présentée au chapitre II paragraphe 1.1.2. Les cycles d'oxydation sont caractérisés par des paliers de 20 heures de maintien à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  suivis de paliers de 4 heures à température ambiante (figure IV-62). La vitesse de chauffe est de  $2\text{ }^{\circ}\text{C/sec}$  et la vitesse de refroidissement de  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ .



*Figure IV- 62: Cycles d'oxydation réalisés sur l'échantillon*

Les phases de refroidissement consécutives aux séquences d'oxydation ont été filmées afin de déterminer la fraction écaillée après chaque cycle et d'établir les cinétiques d'écaillage. Egalement, en fin de palier de refroidissement à la température ambiante, la masse de l'échantillon est mesurée afin d'apprécier ses variations caractéristiques et de corréler l'évolution pondérale avec les caractéristiques cinétiques de l'endommagement.

Le graphe de la figure IV-63 représente les évolutions de la fraction écaillée de l'échantillon ainsi que de sa variation de masse par unité de surface en fonction du nombre de cycles.

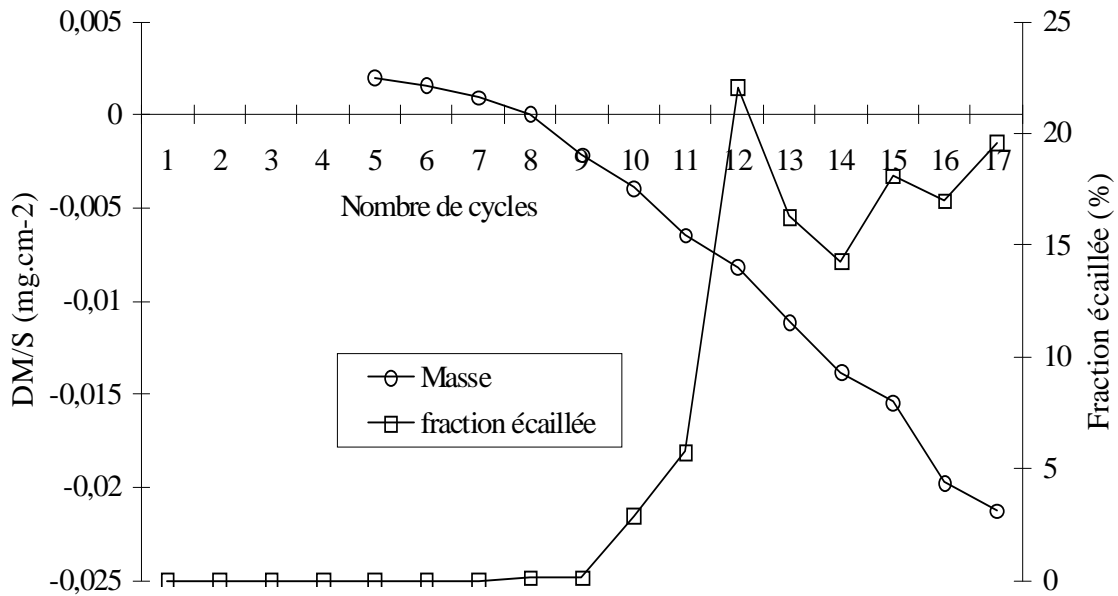


Figure IV- 63: Evolution de la variation de masse par unité de surface et de la fraction surfacique écaillée en fonction du nombre de cycles

Le suivi pondéral montre que, dès le cinquième cycle correspondant à une durée de maintien cumulée à 1300 °C de 100 heures, un certain écaillage se produit pour une épaisseur de couche d'oxyde de 9  $\mu\text{m}$  environ. Cet écaillage demeure cependant modéré et la fraction surfacique écaillée correspondante, mesurée par analyse des images extraites des enregistrements vidéométriques, est nulle. La fraction surfacique écaillée n'atteint des valeurs mesurables qu'à partir de huitième cycle. Au-delà, elle est globalement croissante lorsque les cycles d'oxydation sont cumulés. On notera cependant que cette augmentation de la fraction surfacique écaillée n'est pas monotone. En effet, les phases de maintien à haute température, consécutives aux refroidissements endommageant la couche d'oxyde, permettent de cicatriser cette dernière par des processus de ré-oxydation des zones laissées nues par l'écaillage. Ceci est particulièrement notable entre le douzième et le quatorzième cycle où la fraction surfacique écaillée diminue fortement, puis à nouveau entre le quinzième et le seizième cycle. Dans ces phases de maintien à haute température, l'endommagement global est gouverné par une compétition entre l'écaillage des zones d'oxyde ayant atteint l'épaisseur critique pour s'écailler et la ré-oxydation des zones nues. L'évolution pondérale qui traduit une perte de masse continue montre cependant que la quantité d'oxyde écaillé est toujours plus importante que la quantité d'oxyde produite. La fraction surfacique écaillée augmentant globalement, il est clair que le matériau s'endommage avec le nombre de cycles cumulés. Si le nombre de cycles subis par le matériau est suffisant, alors le réservoir d'atomes d'aluminium nécessaires à la formation de la couche d'oxyde s'épuise et d'autres espèces telles que, le chrome ou le fer par exemple, éléments d'alliage présents dans le matériau et formant des oxydes moins protecteurs que l'alumine, se formeront. Ce processus conduit au phénomène bien connu

d'oxydation « catastrophique », la protection physico-chimique du matériau n'étant plus assurée.

Après neuf cycles, on note la présence d'un endommagement caractéristique similaire aux figures d'endommagement rencontré en fatigue thermique et constitué d'un réseau de fissures de faïençage figure IV-64 (a). Des analyses plus fines montrent que ce réseau au contraste plus clair correspond en réalité à des zones non entièrement écaillées, où la couche d'oxyde présente une décohésion superficielle avec le substrat. Au droit de ces zones, la couche d'oxyde présente une morphologie cloquée, très similaire à celle, consécutive aux chocs thermiques uniques évoqués jusqu'alors. Simplement, la forme des cloques est ici très spécifique et l'élongation forte qu'elles présentent ne semble pas être en relation forte avec les détails microstructuraux du substrat. Ce sont au contraire des cellules de faïençage qui se développent indépendamment des joints de grains du substrat sous-jacent.

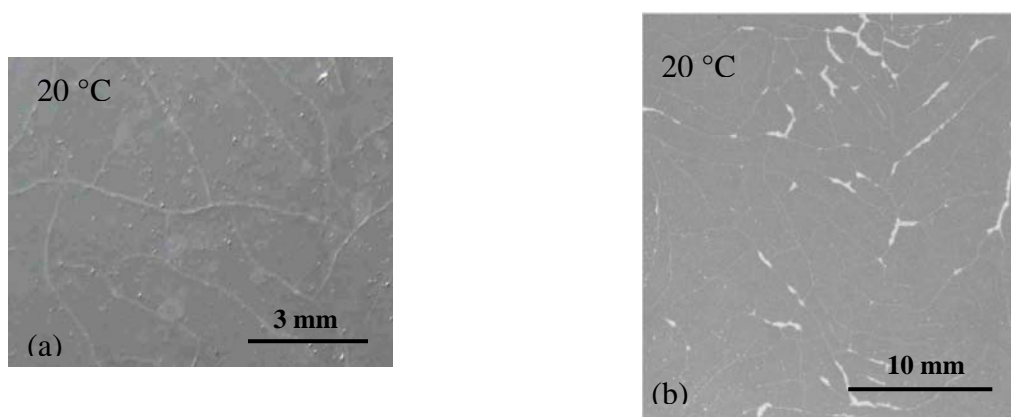


Figure IV- 64: (a) Grossissement du réseau obtenu après 8 cycles (b) Morphologie de surface après 10 cycles (20 heures à 1300 °C)

L'écaillage de l'échantillon débute réellement à partir du dixième cycle après 200 hrs d'oxydation et la croissance d'une couche d'oxyde d'environ 13  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La surface écaillée après le refroidissement est de à 2,9 % (figure IV-64 (b)). Les écailles sont toutes, sans exception, issues du réseau de cloques évoqué précédemment qui s'est fortement développé en seulement un cycle.

L'écaillage devient significatif à partir du douzième cycle avec une fraction écaillée de près de 23 % (240 heures d'oxydation et une couche d'oxyde d'environ 14  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Les zones mises à nu par les écaillages précédents se sont ré-oxydées et on note que, là encore, la forme et la localisation des écailles semblent directement liées à la présence et à la morphologie du réseau de faïençage (figure IV-65). On remarque cependant que quelques écailles, dont la morphologie est plus classique, se sont formées hors du réseau.

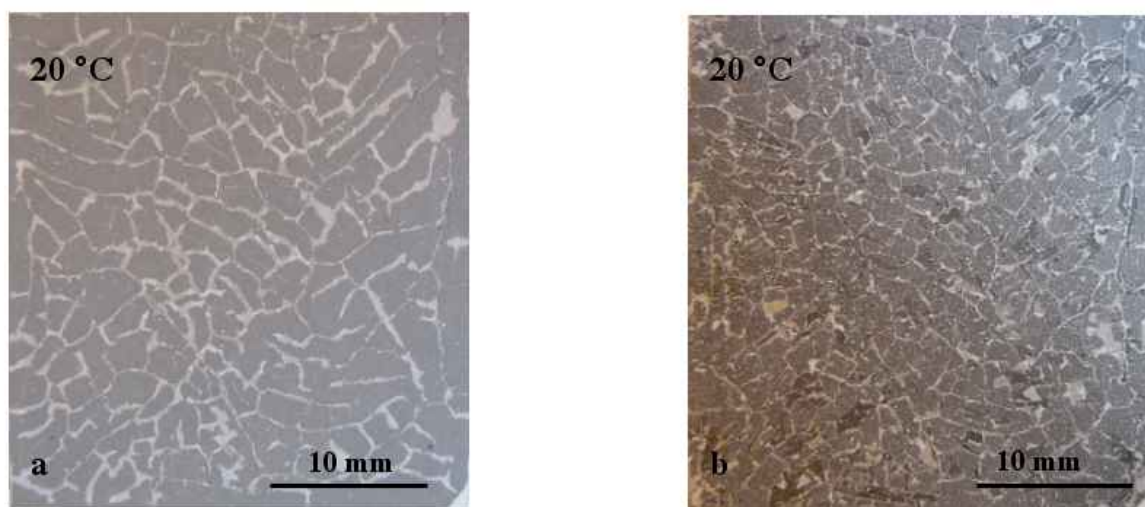


Figure IV- 65: (a) Morphologie de surface après 12 cycles (b) Morphologie de surface après 17 cycles (20 heures à 1300 °C)

Le même mode d'écaillage est observé pour les cycles suivants, dont les fraction écaillées sont comprises en 15 et 20 %. Après dix-sept cycles (340 heures d'oxydation et une couche d'oxyde maximale de 17  $\mu\text{m}$ ), la surface de l'échantillon présente une morphologie assez complexe (figure VI-65 (b)) conséquence de la présence de zones écaillées (contraste gris clair), de zones ré-oxydées (contraste gris foncé) et de zones non écaillées (contraste intermédiaire). Les écailles semblent avoir deux origines distinctes qui se traduisent respectivement par des formes allongées correspondant au phénomène de faïençage décrit précédemment et des formes résultantes de la coalescence des zones préalablement écaillées.

Les micrographies de la figure IV-66 illustrent la morphologie de surface de l'échantillon après dix-sept cycles.

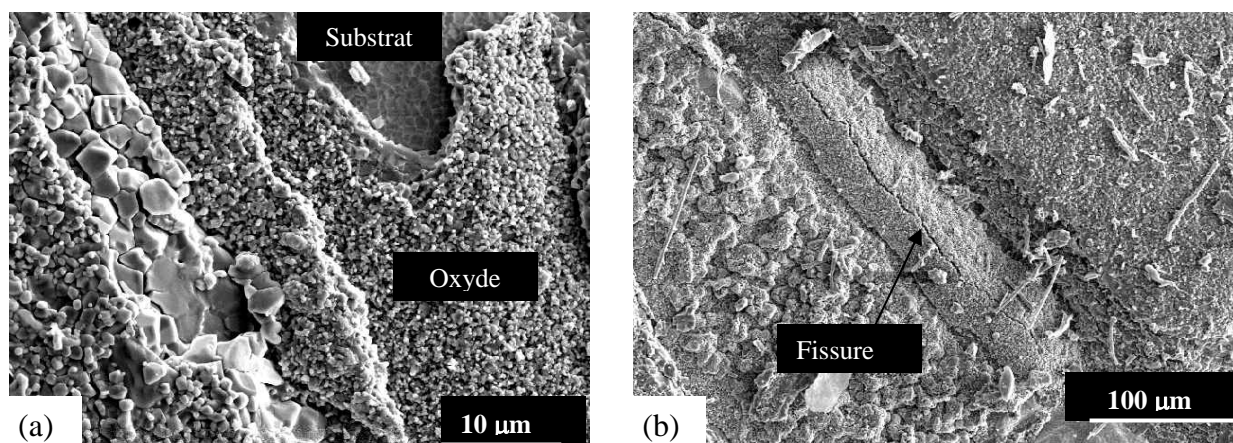


Figure IV- 66: Morphologie de surface après 17 cycles  
(a) Croissance successive de la couche d'oxyde (b) cloquage de la couche d'oxyde



La micrographie (a) est réalisée au niveau d'une des cloques du faisceau mit en évidence sur la figure IV-64 (a). Cette zone s'est écaillée à chaque refroidissement et s'est ré-oxydée à chaque maintien à haute température. Il en résulte une morphologie particulière permettant de distinguer la zone mise à nu, caractéristique de la surface du substrat, marquée par les empreintes des grains d'alumine, et des zones en forme de « marches » correspondant à la croissance successive de la couche d'oxyde, morphologie caractéristique du cyclage thermique.

La micrographie (b) illustre la couche d'oxyde de faible épaisseur (moins de 4  $\mu\text{m}$ ) développée pendant un cycle au niveau d'une zone précédemment écaillée. Sous les contraintes de compression relatives au refroidissement, cette fine couche a formé une cloque. En accord avec les travaux d'Evans [24 (Evans), 123 (Evans)] on constate la présence d'une fissure au sommet de la cloque provoquée par les contraintes de tension présentes à ce niveau.

## Conclusion

L'endommagement par écaillage selon le mode préférentiel de cloquage (buckling) de l'alliage PM2000 est largement contrôlé par l'épaisseur qu'atteint la couche d'alumine formée à la surface du matériau lors des maintiens à haute température. En deçà d'une épaisseur critique, la couche d'oxyde, malgré les contraintes de compression générées par le refroidissement, reste adhérente au substrat. Au-delà, elle s'endommage de façon notable d'autant plus significativement que son épaisseur est importante. L'épaisseur de la couche d'alumine a une influence directe sur les températures critiques d'écaillage mais également sur les vitesses d'écaillage et sur l'amplitude totale de l'écaillage. Ces trois paramètres sont d'autant plus élevés que l'épaisseur d'oxyde est importante.

Mais l'épaisseur de la couche d'alumine n'est pas le seul élément qui influence la propension de l'alliage à s'endommager par écaillage. En effet, d'autres paramètres, intrinsèques ou extrinsèques au matériau, ont un rôle prépondérant.

Par exemple, la dégradation de l'état de surface du substrat avant oxydation conduit à des écaillages plus importants. Egalement, la microstructure du substrat influence grandement l'état d'endommagement après oxydation et choc thermique. Lorsque les grains du substrat sont fortement désorientés, les joints de grains, zone de désordre structural important, s'écaillent de manière préférentielle, notamment au cours des phases initiales d'endommagement. Dans ce cas, les grains du substrat, aux caractéristiques cristallographiques très différentes, s'écaillent également avec des cinétiques et des amplitudes propres très différentes. Il semble que les grains dont les normales sont parallèles à la direction (111) offrent une adhérence moindre à la couche d'alumine qui s'y développe. Au contraire l'oxyde qui croît à la surface de grains orientés selon (211) résiste mieux à l'écaillage. En outre, les phénomènes de plissement des grains (wrinkling) présents sur les grains d'orientation (111) conduisent à des écaillages plus significatifs.

Les vitesses de refroidissement pendant les phases de choc thermique ont aussi un impact sur l'écaillage du matériau. L'endommagement est d'autant plus rapide et plus important quantitativement que la vitesse de refroidissement est grande. La vitesse de refroidissement a également une influence significative sur la morphologie, en particulier la taille, des particules écaillées qui se forment. Elles sont d'autant plus petites et finement dispersées que la vitesse de refroidissement est importante. Enfin, au-delà des chocs thermiques majoritairement réalisés, il est montré que des sollicitations en condition d'oxydation cyclique endommagent les couches d'oxyde de manière spécifique. L'écaillage se produit dans ce cas selon des

processus de rupture de la couche d'oxyde et de ré-oxydation (cicatrisation) conduisant à des cinétiques d'écaillage complexes qui ont pour conséquence principale de provoquer un épuisement progressif de la quantité d'atomes d'aluminium nécessaire à la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Cette déplétion en aluminium se traduit par un endommagement irréversible (break-away oxydation).

## 4 Etude de l'écaillage des barrières thermiques

Dans le chapitre II, le système métal/barrière thermique a été caractérisé par une étude de l'évolution de la ténacité apparente de l'interface sous-couche/zircone en fonction de la durée du vieillissement dans des conditions isothermes à 1150 °C. Cette ténacité, qui conditionne l'adhérence du revêtement en zircone, est fortement dépendante de la morphologie de la couche d'oxyde développée par la sous-couche lors du maintien à haute température. L'objectif de ce paragraphe est de caractériser la résistance à l'écaillage de barrières thermiques sollicitées en conditions d'oxydation cyclique en imposant en particulier un gradient thermique dans l'épaisseur du système substrat/couche de liaison/zircone. A titre de référence, des essais cycliques sont aussi réalisés à des températures équivalentes mais sans gradient thermique. Tout comme pour les essais relatifs au PM2000 précédemment présentés, les échantillons sont filmés pendant la phase de refroidissement afin d'étudier les mécanismes d'écaillage.

Les conditions expérimentales concernant les échantillons utilisés sont décrites en détail au chapitre II. Les conditions spécifiques d'oxydation sont les suivantes :

Pour les essais sans gradient thermique :

- températures d'oxydation de 1160, 1180, 1200 et 1220 °C,
- atmosphère d'oxydation : air du laboratoire
- vitesse de mise en température 4 °C.s<sup>-1</sup>,
- palier chaud de 60 minutes,
- refroidissement jusqu'à la température ambiante à 2 °C.s<sup>-1</sup>.

Un essai de caractérisation sans gradient thermique à la température de 1150 °C avec un palier chaud de longue durée (100 heures) a également été réalisé sur deux échantillons.

Pour les essais avec gradient thermique :

- températures d'oxydation au niveau de l'interface sous-couche/zircone de 1073, 1156, 1171, 1181 et 1195 °C. Les autres températures caractéristiques des essais sont données dans le tableau IV-17,
- atmosphère d'oxydation : air du laboratoire
- vitesse de mise en température 4 °C. s<sup>-1</sup>,
- palier chaud de 60 minutes,
- refroidissement jusqu'à la température ambiante à 0,5 °C. s<sup>-1</sup>,
- gradient thermique entre la surface de la barrière et la sous-couche d'environ 90 °C.

<b>Température en surface (°C)</b>	1160	1250	1265	1270	1285
<b>Température à l'interface (°C)</b>	1073	1156	1171	1181	1195
<b>Gradient thermique (°C)</b>	87	94	94	89	90
<b>Température du substrat (°C)</b>	1039	1110	1125	1143	1153

*Tableau IV- 17: Valeurs des différentes températures des échantillons lors des essais sous gradient thermique*



Après leur refroidissement, les échantillons sont maintenus 30 minutes à la température ambiante avant de réaliser le cycle suivant. L'hygrométrie, paramètre important [74 (Smialek)], à moins de 200 mm des échantillons est mesurée lors des essais. Elle est d'environ 25 % en humidité relative.

#### 4.1 Durée de vie des barrières thermiques

Le graphe de la figure IV-67 regroupe les résultats relatifs à l'évolution de la durée de vie en fonction du mode d'oxydation (avec ou sans gradient) et de la température du palier chaud. Compte tenu de l'amplitude forte des endommagements généralement obtenus, le seuil de durée de vie, choisi arbitrairement, correspond à un écaillage ou un décollement de la barrière de 50% de sa surface totale. Le résultat concernant l'échantillon oxydé à 1073 °C avec un gradient de 90 °C n'est pas représenté car celui-ci n'a pas présenté d'endommagement après 181 cycles. Le point caractéristique des échantillons oxydés à 1150 °C en condition isotherme et sans gradient thermique pendant 100 heures est également représenté sur le graphe (repère triangle).

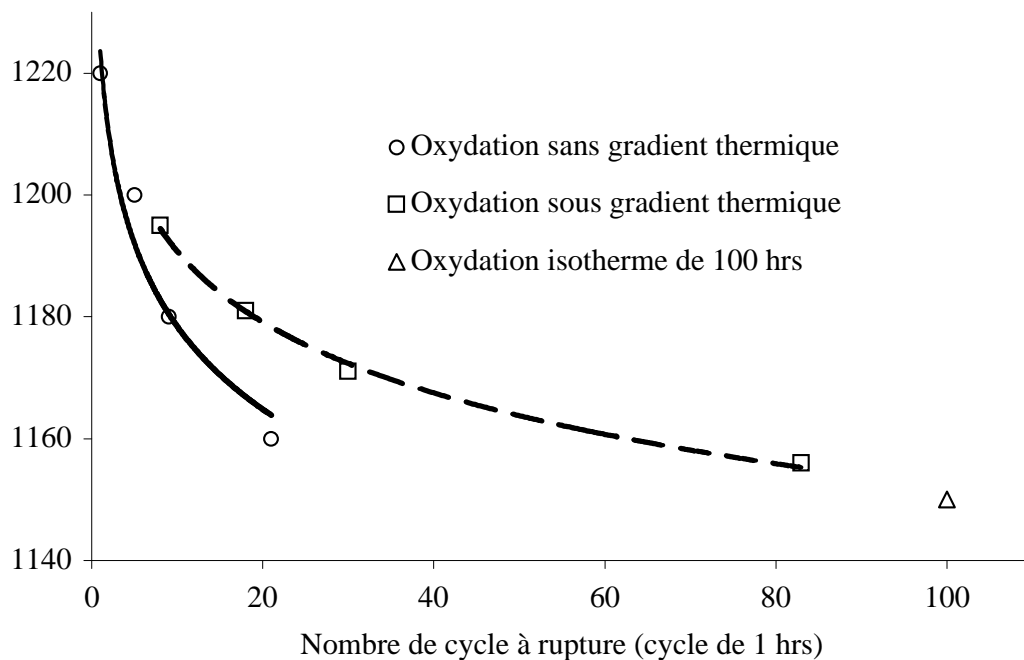


Figure IV- 67: Evolution de la durée de vie en fonction du mode d'oxydation et de la température du palier

Le graphe met clairement en évidence que la durée de vie des barrières thermiques dépend fortement de la température de l'interface entre la couche de liaison et la zircone. Précisément, plus cette température décroît, plus la durée de vie augmente. Cette évolution est similaire pour les deux cas concernant respectivement les conditions d'oxydation avec et sans gradient thermique. Pour les températures les plus hautes, proches de 1200 °C, il semble qu'il n'y ait pas de différence significative entre les deux modes d'oxydation puisque les durées de vie sont dans les deux cas voisines d'environ 10 cycles. En revanche, l'écart des résultats est croissant avec l'abaissement progressif de la température d'essai. Pour les essais à 1160 °C (température à l'interface couche de liaison/zircone pour l'essai sous gradient thermique) la durée de vie est de 21 cycles en condition de gradient thermique nul alors qu'elle est de 83

cycles lorsqu'un gradient de 90 °C est présent dans l'épaisseur du système. Ce résultat apparaît incohérent avec l'état de contrainte supérieure provoqué par la présence du gradient et évoqué dans la littérature [53 (Robin), 124 (Evans), 125 (Guo)]. Cependant, les refroidissements des échantillons soumis au gradient ont été réalisés à la vitesse de 0,5 °C.sec<sup>-1</sup> alors qu'elle était de 2 °C. s<sup>-1</sup> pour les échantillons oxydés sans gradient. L'augmentation de la vitesse de refroidissement engendre un état de contrainte différent dans le système multicouche et peut expliquer les différences des résultats. Ces résultats sont en revanche cohérents avec ceux, obtenus pour l'alliage alumino-formeur PM2000 qui s'écaille d'autant plus rapidement et d'autant plus amplement que la vitesse de refroidissement imposée lors des chocs thermiques après oxydation isotherme est importante (cf chapitre IV paragraphe 3.6.4).

## 4.2 Morphologie des écaillages des barrières thermiques

Les échantillons oxydés en condition d'oxydation isotherme à 1150 °C pendant 100 heures se sont tous les deux, et de manière similaire, fortement endommagés lors de la phase de refroidissement. Dès le début du refroidissement (figure IV-68 (a)), on peut noter la présence d'irrégularités sur le bord de l'échantillon au niveau de la zone non protégée par la zircone et seulement revêtue de la sous-couche (Ni,Pt)Al.

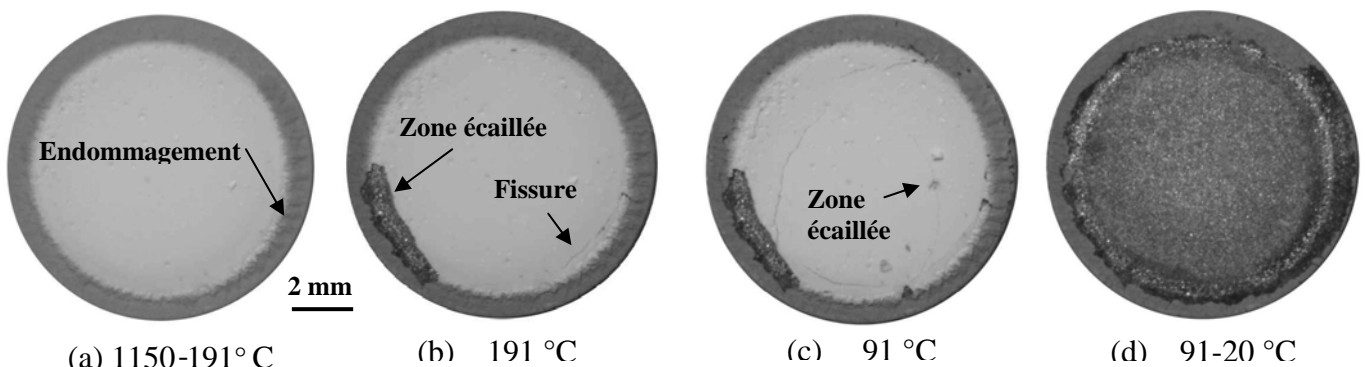


Figure IV- 68: Séquence d'endommagement d'un échantillon oxydé en isotherme pendant 100 heures à 1150 °C

A partir d'une température légèrement supérieure à 200 °C, on remarque l'apparition d'une fissure dont l'origine semble située sur le bord de la barrière. Celle-ci se propage lentement tout en restant localisée sur le bord d'où elle est issue (figure IV-68 (b)). A 191 °C, une zone placée à l'interface entre la partie revêtue et la partie non revêtue se détache, laissant le substrat à nu. Au cours du refroidissement progressif, deux fissures supplémentaires se forment. La première s'initie en bordure de la barrière, la seconde prend naissance au droit de la zone préalablement écaillée (figure IV-68 (c)). L'écaillage au sein même de la barrière d'une petite particule d'environ 0,5 mm de diamètre provoque également l'apparition de deux fines fissures. Ensuite, à 91 °C, l'ensemble de la barrière se décolle entièrement en moins de 0,13 secondes, elle se détache du substrat avec une forte énergie cinétique.

La rupture du revêtement en zircone se fait au niveau de l'interface sous-couche/couche d'oxyde. Ce type d'endommagement, caractéristique des revêtements EB-PVD, est largement évoqué dans la littérature [12 (Evans), 126 (Spitsberg), 127 (Tawancy), 128 (Tolpygo)]. Cependant, à la surface du substrat composé seulement de la sous-couche, on remarque la présence de quelques petites zones adhérentes d'oxyde. La figure IV-69 présente

une section d'une des ces zones. La couche d'oxyde, bien qu'adhérente, semble endommagée par des fissures et la présence de microcavités. Son épaisseur d'environ 10  $\mu\text{m}$  (contre 1  $\mu\text{m}$  à l'état initial), est dans la gamme des épaisseurs considérées comme critique et provoquant une perte d'adhésion significative [12 (Evans), 126 (Spitsberg), 129 (Zhang)]. A la surface de la couche d'alumine il est intéressant de noter la présence d'une fine couche de zircon.

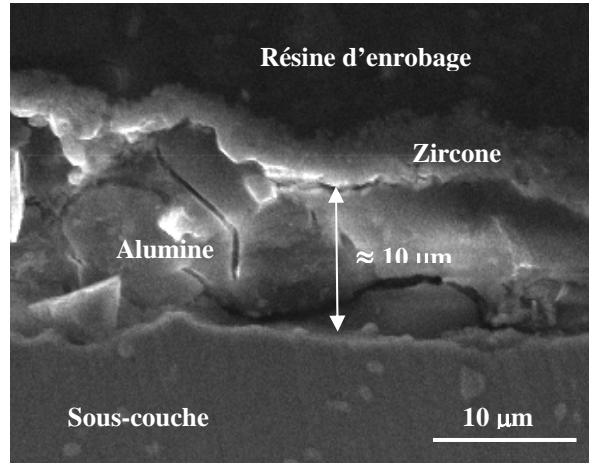


Figure IV- 69: Micrographie d'une zone d'alumine adhérente à la sous-couche après écaillage (100 hrs d'oxydation isotherme à 1150 °C)

La durée de vie de l'échantillon oxydé sans gradient thermique à 1220 °C n'a été que d'un cycle d'une heure. L'endommagement est caractérisé par l'écaillage total de la barrière à la température de 180 °C (figure IV-70).

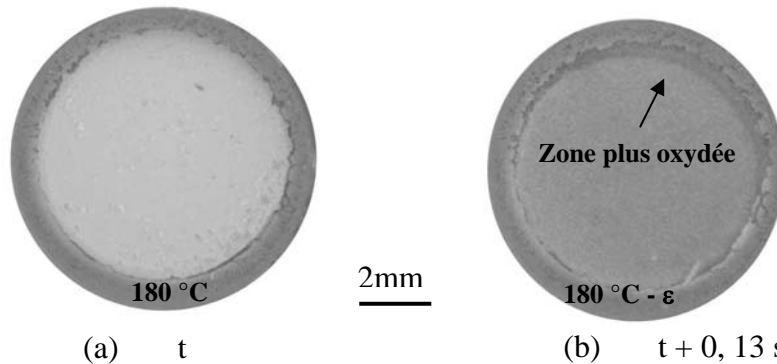
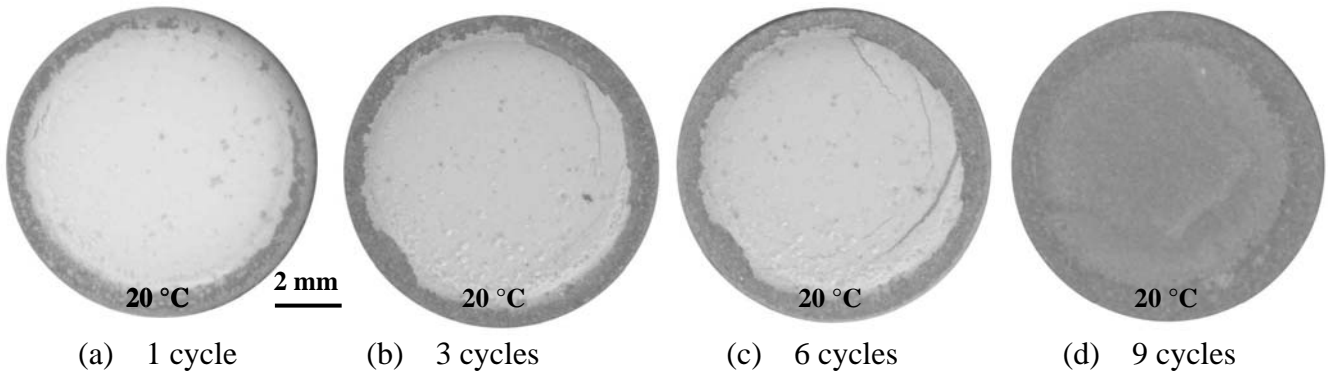


Figure IV- 70: Ecaillage de la barrière d'un échantillon oxydé sans gradient thermique à 1220 °C pendant une heure

Contrairement à ce qui a été observé sur les échantillons oxydés pendant 100 heures à 1150 °C (en isotherme), aucune fissure ou écaillage n'a précédé la délamination (figure IV-70 (a)). Après écaillage de la barrière, on remarque cependant une zone de forme annulaire au contraste plus foncé (figure IV-70 (b)) située au bord de l'échantillon initialement revêtu de la barrière. Cette zone est plus oxydée que le reste de la sous-couche traduisant un décollement de la barrière pendant la phase d'oxydation et un apport en oxygène facilité. L'écaillage total de la barrière dès le premier cycle est observé par [130 (Li)] pour des essais réalisés sur un système similaire à une température de 1300 °C. Ce phénomène semble traduire l'oxydation à une température très supérieure à celle normalement admise pour un revêtement EB-PVD.

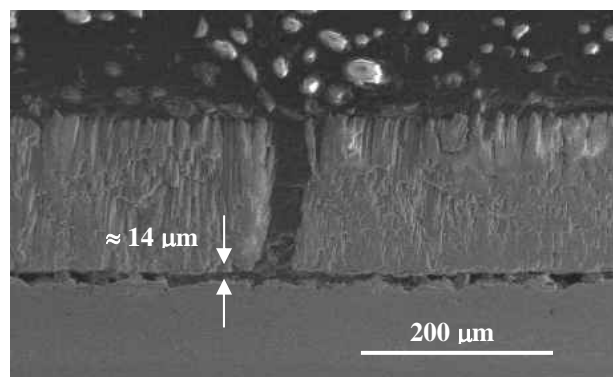
Pour les essais sans gradient thermique à 1200, 1180 et 1160 °C, les durées de vie sont respectivement de 5, 9 et 21 cycles. Les modes de dégradation de ces trois échantillons sont identiques. Les détériorations successives observées sont illustrées à la figure IV-71.



*Figure IV- 71: Endommagement successif d'un échantillon oxydé à 1180 °C sans gradient thermique pendant des cycles d'une heure*

L'échantillon oxydé à 1180 °C présente des signes d'endommagement à partir du troisième refroidissement (figure IV-71 (b)). On constate alors l'écaillage d'une petite zone localisée en périphérie de la barrière ainsi que l'apparition et la propagation de fissures. La figure IV-71 (c), correspondant à l'état du système après six cycles, montre que ces fissures se sont développées. L'observation en lumière rasante met en évidence le décollement successif du substrat au niveau des zones de la barrière localisée au bord de l'échantillon et séparées du reste du revêtement par des fissures. Après neuf cycles, la barrière rompt en se détachant entièrement du substrat (figure IV-71 (d)). On remarque alors la présence de liserés au contraste plus foncé au niveau de la sous-couche. Ceci correspond à l'oxydation plus importante générée par le plus grand apport en oxygène provoqué par la fissuration.

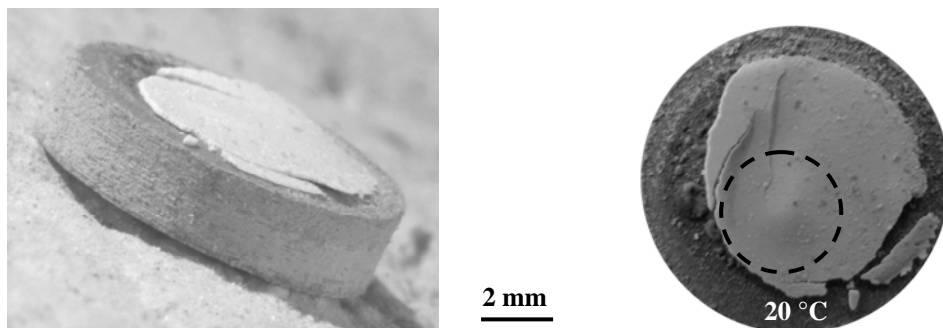
Ce décollement au niveau de la fissure est observé à une échelle plus fine sur la micrographie de la figure IV-72 (oxydation cyclique à 1160 °C sans gradient).



*Figure IV- 72: Micrographie en coupe d'une fissure pour un échantillon oxydé pendant 20 cycles d'une heures à 1160 °C*

La distance séparant la sous-couche de la zircone est d'environ 14 μm, alors qu'au niveau des zones intactes, la couche d'oxyde est compacte et adhérente avec une épaisseur inférieure à 4 μm.

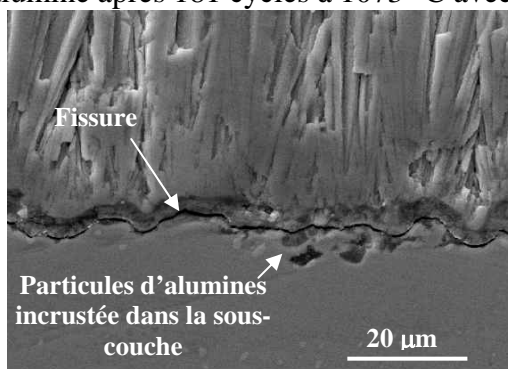
L'échantillon oxydé cycliquement à 1200 °C sans gradient présente la particularité d'un endommagement par cloquage après cinq cycle (figure IV-73). Ce phénomène, caractéristique de l'endommagement des barrières thermiques, est présenté par [74 (Smialek)]. Cette cloque, résultante de l'état de contrainte en compression générée dans le système, s'est formée à environ 300 °C. Elle est ensuite restée parfaitement stable après le refroidissement complet



de l'échantillon.

*Figure IV- 73: Cloquage de la barrière après cinq cycles à 1200 °C*

La figure IV-74 détaille une micrographie illustrant la propagation d'une fissure au niveau de la couche d'alumine après 181 cycles à 1073 °C avec gradient thermique.



*Figure IV- 74: Micrographie montrant le parcours de la fissure au niveau de la couche d'oxyde après 181 cycles à 1070 °C*

Comme cela a déjà été observé lors de l'analyse de la section de la sous-couche après écaillage des échantillons oxydés en condition isotherme, la délamination est ici initiée par une fissure se propageant à l'interface sous-couche/couche d'oxyde. Celle-ci suit relativement bien le profil fortement vallonné de l'interface, mais se propage parfois dans la couche d'oxyde laissant des particules d'alumine incrustées dans la sous-couche. Ce phénomène est illustré par les micrographies de la figure IV-75. Elles correspondent à la morphologie de surface de la sous-couche après une heure d'oxydation à 1220 °C respectivement révélée par observation en mode d'électron secondaire offrant un contraste topologique (a) et en mode d'électrons rétrodiffusés offrant un contraste chimique (b). L'image (a) met en évidence la présence de particules à la surface de la sous-couche, dont la morphologie est marquée par les empreintes des grains d'alumine formés à chaud. L'analyse en mode d'électrons rétrodiffusés montre que ces particules ont une composition chimique différente de celle de la sous-couche (figure IV-75 (b)). Les analyses EDS mettent en évidence que ces particules correspondent aux zones de la couche d'alumine restées adhérentes au substrat. Sur l'une d'entre elles on

peut observer une fine épaisseur de zircon, comme cela a été montré sur l'image en coupe de la figure IV-69.

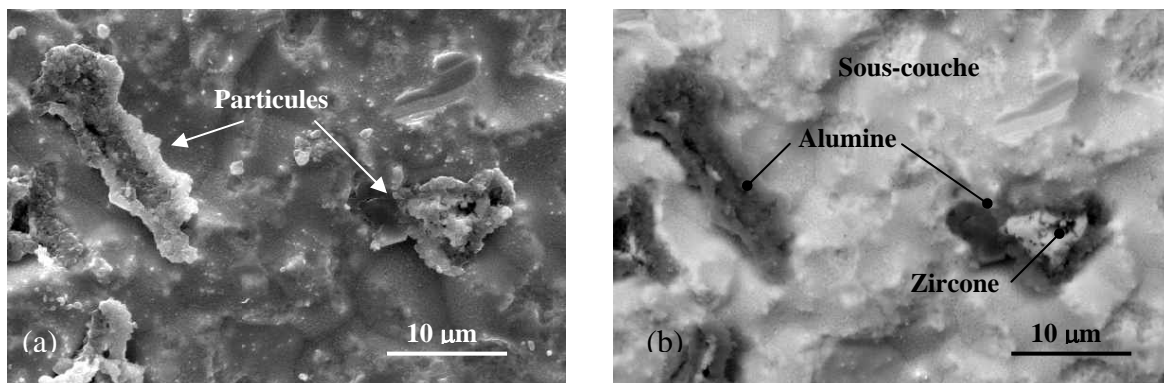


Figure IV- 75: Morphologie de surface de la sous-couche après écaillage (1 heure d'oxydation à 1220 °C)

### 4.3 Contrôle non destructif des écaillages des barrières thermiques

Comme cela est illustré sur la figure IV-74, l'écaillage de la barrière est initié par la formation de fissures au niveau de l'interface sous-couche/couche d'oxyde. En fonction des conditions thermiques imposées au cours des cycles de vieillissement, ces fissures se propagent plus ou moins rapidement jusqu'à provoquer la perte d'adhésion complète du revêtement céramique.

Des techniques de contrôle non destructif ont été développées afin de détecter la présence de ces fissures avant que le revêtement ne présente de signe manifeste d'endommagement. Ces techniques sont basées sur des analyses par thermographie infrarouge comme cela est décrit au chapitre I paragraphe 4.1.3.2.

Ce type d'analyse a été conduit à titre de test sur quelques échantillons en utilisant un banc composé d'un porte-échantillons et d'une caméra IR. La mesure consiste à enregistrer l'image thermique de l'échantillon en mode transitoire, pendant son chauffage jusqu'à une température d'environ 50 °C. Le porte-échantillons fabriqué en aluminium permet de loger deux échantillons, l'un neuf servant de référence, l'autre étant celui qui est à caractériser. Cet ensemble chauffé grâce à une petite plaque chauffante.

La caméra utilisée dans cette expérimentation était une caméra ondes longues AGEMA 880 LW opérant dans la bande spectrale 8-12 µm. La cadence d'acquisition de la caméra est de 1 img/30 sec.

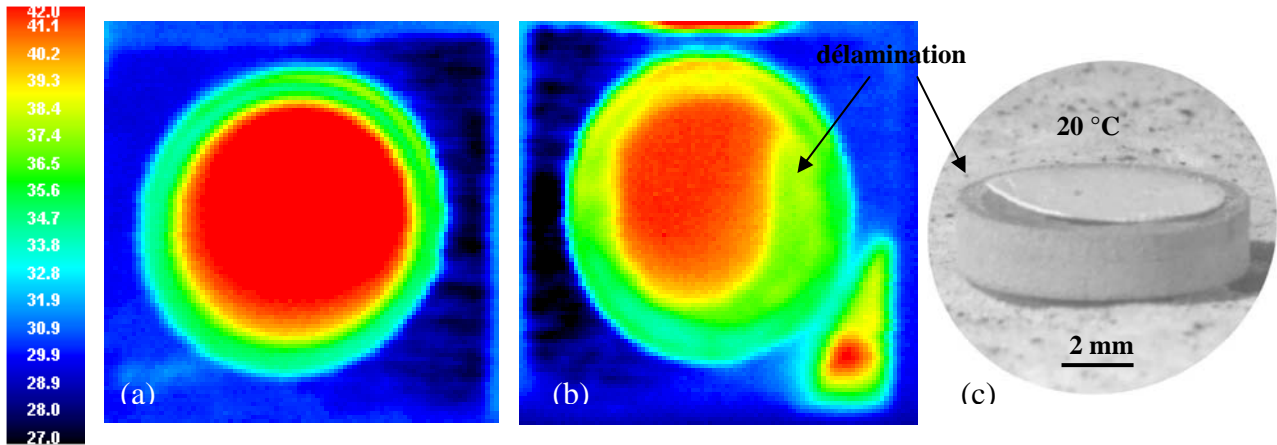


Figure IV- 76: (a) Images thermiques d'une barrière thermique à l'état initial (b) d'une barrière thermique oxydée à 1200°C sans gradient thermique pendant 3 cycles de 1 heure et (c) morphologie de l'endommagement correspondante

La figure IV-76 donne les résultats de l'analyse par thermographie infrarouge d'un échantillon de barrière thermique à l'état initial, à l'état vieilli (3 cycles à 1200 °C sans gradient thermique dans l'épaisseur de la barrière) et l'aspect de l'endommagement correspondant à ce vieillissement spécifique. L'échantillon de référence n'ayant subi aucune oxydation (figure IV-76 (a)), le revêtement céramique présente un aspect homogène ; la température sur l'ensemble de l'image étant proche d'environ 42 °C. Ceci confirme l'intégrité et la bonne adhésion de la barrière sur toute sa surface. L'échantillon vieilli (figure IV-76 (b)) présente un contraste un peu plus clair sur l'ensemble de la surface de la barrière (température d'environ 40,5 °C) indiquant la présence de lames d'air et donc de fissures au niveau de l'interface entre la couche de liaison et le revêtement de zircon. Ce niveau d'endommagement paraît cohérent avec le fait que, deux cycles supplémentaires après cette analyse, la barrière ait complètement rompu.

L'image (b) met également en évidence la présence d'une zone dont la température est très inférieure au reste de la barrière (environ 37 °C) révélant, ici aussi, la présence d'une lame d'air d'épaisseur plus importante entre la barrière et le substrat. L'image (c) extraite de l'enregistrement vidéométrique après le troisième cycle et le refroidissement complet de l'échantillon, montre que cette zone correspond à la délamination partielle de la barrière dont le décollement semble s'être initié dans une zone périphérique de forte concentration de contrainte.

Cet exemple donne un premier aperçu des résultats qu'il est possible d'obtenir grâce à l'imagerie thermique ainsi que des informations qu'ils apportent pour la caractérisation non destructive de l'endommagement des barrières thermiques. Ce type d'analyse doit pouvoir être conduit selon une approche *in-situ* similaire à celle, développée dans ce manuscrit pour caractériser les mécanismes microstructuraux responsables de l'écaillage. Dans ce cas, il serait alors possible de suivre en temps réel, au cours des refroidissements consécutifs aux phases de maintien à haute température pendant les cyclage, la signature thermique liée à l'initiation et la propagation des fissures interfaciales responsables des écaillages. L'analyse de cette signature thermique, correspondant aux signes précurseurs de l'endommagement, permettrait de déterminer plus précisément encore la durée de vie réelle des systèmes de barrières thermiques dans des conditions d'oxydation cyclique contrôlées (température interfaciale, amplitude du gradient thermique, vitesse de refroidissement).







# Conclusion et perspectives

L'objectif principal du travail de recherche présenté dans ce mémoire était d'analyser les modes de dégradation superficielle d'un alliage ODS FeCrAl alumino-formeur et de systèmes de barrières thermiques aéronautiques. L'accent a été mis sur le développement et la mise en œuvre d'une nouvelle méthode d'investigation basée sur le suivi vidéométrique en temps réel des processus d'écaillage. Pour cela, un banc d'oxydation cyclique a été conçu et entièrement assemblé et intégré dans notre laboratoire.

La spécificité de ce moyen d'essai est double. Entièrement automatisé il est instrumenté à l'aide de caméra CCD et de capteurs thermiques permettant, selon une approche *in-situ* particulièrement originale et novatrice, l'enregistrement vidéométrique des mécanismes microstructuraux responsables de l'écaillage et leur corrélation avec les données thermiques mesurées. Notons que généralement, les mécanismes d'écaillage sont analysés sans accès direct à la surface en cours d'endommagement, par exemple en thermogravimétrie, émission acoustique ou encore en métallographie *post mortem*.

Par ailleurs, il présente la particularité d'être doté d'un porte-échantillons modulaire pourvu d'un système de refroidissement adapté permettant de générer au travers de l'épaisseur des matériaux analysés, des gradients thermiques parfaitement contrôlables et ajustables. Même si cela est relativement peu utile pour l'analyse de l'écaillage des alliages alumino-formeurs qui développent des couches d'oxyde d'épaisseur modérée, ce point est de première importance pour la caractérisation du comportement à l'endommagement des barrières thermiques dont la vocation est justement d'établir, en condition de sollicitation réelle, un gradient thermique entre les gaz chauds de l'environnement et le substrat métallique sous-jacent.

Le banc d'oxydation cyclique sous gradient thermique ainsi développé a pour vocation la gestion et le contrôle des cycles thermiques applicables à des systèmes de matériaux bi-couches (alliage alumino-formeur / alumine) ou multi-couches (barrières thermiques complexes). Après la définition du cahier des charges fonctionnel, issu de travaux antérieurs menés au laboratoire, les différents choix adoptés pour procéder au chauffage des échantillons, à l'automatisation ainsi qu'au contrôle et à la régulation des températures ont été décrits. Les performances obtenues en cyclage, point particulièrement important pour l'étude des barrières thermiques, ont été analysées. Enfin, les performances vidéométriques (résolution spatiale,...) qui prennent toute leur importance dans l'analyse des mécanismes d'écaillage (taille minimale de cloque, morphologie des couche endommagées,...) ont été décrites en détail. Un point spécifique a été consacré à la mesure de température à la surface des barrières thermiques par voie infrarouge qui a nécessité de considérer de façon rigoureuse les propriétés optiques des couches de zircone afin de sélectionner la meilleure longueur d'onde de travail pour le pyromètre installé sur le moyen d'essai et d'ajuster de manière optimale les paramètres de réglage. Même si le travail doit être poursuivi et si certains points sont perfectibles, le moyen d'essai constitue aujourd'hui un outil précieux pour notre laboratoire, outil déjà impliqué dans les futures campagnes d'essais d'un projet Intercarnot soutenu par l'ANR. Parmi les perspectives que nous considérons importantes, nous avons recensé : i) l'ajout d'un second porte-échantillons et d'une seconde caméra afin d'augmenter les capacités d'essai, ii) l'amélioration du spectre de mesure IR par l'adjonction d'un filtre 11-14  $\mu\text{m}$  avec, le cas échéant, le choix d'un nouveau pyromètre refroidi qui permettrait d'améliorer le rapport signal sur bruit de la mesure afin d'atteindre les basses températures requises dans le suivi de l'écaillage.

Les analyses expérimentales conduites sur l'alliage ODS FeCrAl aluminé ont montré que, maintenu à haute température, le matériau développe principalement une couche d'alumine  $\alpha$  selon des cinétiques de croissance paraboliques. Cette couche d'alumine revêt un caractère protecteur si son épaisseur reste en deçà d'une épaisseur critique qui est atteinte lorsque le matériau est exposé à des conditions de température et de durée d'oxydation spécifiques. Au-dessus de cette épaisseur, l'adhérence de l'oxyde n'est plus assurée ce qui se traduit par un écaillage d'autant plus important que la couche d'oxyde est épaisse. De même, les températures critiques déterminant le seuil d'écaillage dépendent fortement de l'épaisseur d'oxyde formé à la surface du matériau. Ces températures critiques évoluent linéairement avec la durée d'oxydation ce qui, pour un alliage présentant des cinétiques d'oxydation paraboliques, suggère que le mécanisme préférentiel d'écaillage correspond au mode de cloquage (buckling) largement documenté dans la littérature. Cette hypothèse est largement confirmée par les observations microstructurales et les analyses des enregistrements vidéométriques *in-situ* qui permettent de mettre en évidence la formation des cloques et leur détachement du substrat métallique sous la forme d'écailles d'oxyde. Ces processus de cloquage et d'éjection des particules d'alumine se font selon des cinétiques variables, mais peuvent dans certains cas se produire à des vitesses excessivement rapides comme l'ont montré les observations avec des caméras rapides (jusqu'à 148 000 images par seconde). Les différents paramètres expérimentaux mesurés grâce aux essais réalisés ont permis d'estimer l'énergie de rupture interfaciale qui contrôle la perte d'adhérence de la couche d'oxyde selon le mode de cloquage au cours de chocs thermiques après maintien prolongé de l'alliage à haute température. Une étude paramétrique spécifique a montré que cette énergie dépend fortement de la taille initiale des cloques qui sont les éléments précurseurs de l'écaillage. Ce paramètre est difficilement mesurable, même avec l'approche *in-situ* développée. Nous pouvons cependant proposer comme perspective à ces travaux, de travailler sur des champs plus réduits en focalisant la caméra CCD utilisée sur des zones plus petites des échantillons. Il serait alors possible de réaliser des micrographies à plus fort grossissements susceptibles de donner des renseignements plus précis sur les caractéristiques géométriques des cloques. L'approche énergétique proposée a été complétée par une analyse balistique du trajet des particules d'oxyde lorsqu'elles sont éjectées du substrat lors de l'écaillage. Ceci a permis de déterminer l'énergie cinétique des écailles, terme entrant dans le bilan énergétique global décrivant le mécanisme de cloquage (buckling). À ce titre, notons que le bilan énergétique relatif à ce type d'endommagement, quoique complexe, pourrait être aisément complété en instrumentant le banc d'oxydation de capteurs permettant d'enregistrer la signature acoustique des événements d'écaillage et l'énergie dissipée associée. Également, il serait particulièrement intéressant de déterminer les propriétés mécaniques à chaud de l'alliage FeCrAl mais plus encore de l'alumine pour estimer la part d'énergie relaxée sous la forme de déformation de fluage.

Les caractéristiques des cinétiques d'écaillage, d'allure sigmoïdale, dépendent de nombreux paramètres. En premier lieu, l'épaisseur de l'oxyde détermine l'amplitude des fractions surfaciques écaillées, les vitesses d'écaillages et les températures critiques d'écaillage (plus précisément les temps d'incubation à l'écaillage) qui sont d'autant plus importantes que l'oxyde est épais. Au-delà de ce paramètre, étroitement lié aux conditions d'oxydation ( $T$ ,  $t$ ), des paramètres intrinsèques au matériau, tels que son état de surface initial ou la spécificité de sa microstructure, jouent un rôle prépondérant sur la résistance à l'écaillage. Un substrat rugueux s'écaille plus qu'un substrat lisse. Il semble que l'accrochage mécanique macroscopique entre un substrat rugueux et l'oxyde qui croît à haute température soit de moindre importance que la perturbation dans les relations épitaxiales qui s'établissent à l'interface lorsque celle-ci présente un relief dégradé. Par ailleurs, certaines orientations cristallines des grains du substrat, typiquement (111), génèrent la croissance d'oxyde moins

adhérent que d'autres, typiquement (211) et les joints de grains séparant des grains fortement désorientés sont très sensibles à l'écaillage. Il semble également que le plissement des grains, particulièrement sensibles pour les orientations (111), est de nature à provoquer des écaillages plus importants. Il conviendrait bien sûr de confirmer ces premières hypothèses en systématisant la caractérisation des échantillons analysés par des analyses en diffraction des électrons rétrodiffusés.

Les paramètres extrinsèques au matériau tels que la vitesse de refroidissement et l'accumulation des cycles thermiques ont aussi un fort impact sur les caractéristiques d'écaillage. Augmenter la vitesse de refroidissement conduit à provoquer des écaillages plus importants et plus rapides et génère la formation d'écaillures de taille particulièrement petite et finement dispersées. L'oxydation cyclique conduit quant à elle à des processus d'oxydation et d'écaillage successifs qui ont pour conséquence principale de provoquer une déplétion en aluminium du substrat métallique et un endommagement irréversible du matériau.

L'endommagement des barrières thermiques a été analysé selon deux axes distincts. Le premier a consisté à évaluer la ténacité interfaciale apparente en indentant précisément la zone de croissance de l'oxyde d'aluminium située entre la couche de liaison et la zircone. Cette approche *post mortem* montre que ce paramètre diminue de manière significative quand les barrières thermiques subissent des vieillissements isothermes. Cette évolution est d'autant plus marquée que le temps de vieillissement est important. La ténacité interfaciale contrôle largement l'amorçage et la propagation des fissures interfaciales responsables de l'écaillage des barrières thermiques. Leur comportement en oxydation cyclique a été analysé en utilisant le banc développé dans le cadre de ce travail. En particulier, les systèmes de barrières thermiques ont été sollicités sous l'influence d'un gradient thermique contrôlé permettant de fixer la température à l'interface couche de liaison / zircone. Naturellement, la durée de vie des barrières est d'autant plus courte que la température interfaciale est élevée. Le suivi *in-situ* des cycles thermiques montre qu'il est possible de caractériser les modes d'endommagement des barrières thermiques avec précision (fissuration, cloquage, etc...). Enfin, une première approche visant à proposer un moyen de contrôle non destructif de l'endommagement des barrières thermiques est évoquée à la fin du document. Il consiste à réaliser des images thermiques des barrières thermiques après un certain nombre de cycles d'oxydation et de détecter ainsi l'apparition de fissures interfaciales qui se traduisent par des hétérogénéités de température de surface. Nul doute que cette technique pourrait être couplée au banc d'oxydation cyclique de façon à réaliser des caractérisations en temps réel de l'endommagement des barrières soumises à des cycles d'oxydation sous gradient thermique.



# Références bibliographiques

- [1] H. Nickel, W.J. Quadakkers. *Growth mechanisms and protective properties of chromia and alumina scales on oxide dispersion strengthened alloys*. Heat-Resistant Materials, Proceedings of the First International Conference, Fontana, Wisconsin, USA (23-26 September 1991).
- [2] M.P. Brady, B. Gleeson, I.G. Wright. *Alloy design strategies for promoting protective oxide-scale formation*. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol 42, Num 1 (january 2000) 16-21.
- [3] G. Wahl. *Coating composition and the formation of protective oxide layers at high temperature*. Thin Solid Films, Vol 107, Num 4 (1983) 417-426.
- [4] A.M. Huntz, B. Pieraggi. *Oxydation des matériaux métalliques : comportement à haute température (Traité MIM, série Mise en forme des métaux)*. Hermes Science, Paris, (2003) 456 pages.
- [5] V.K. Tolpygo, H.J. Grabke. *The effect of impurities on the alumina scale growth: an alternative view*. Scripta Materialia, Vol 38, Num 1 (1998) 123-129.
- [6] M. Turker, T.A. Hughes. *Oxidation behavior of three commercial ODS alloys at 1200°C*. Oxidation of Metals, Vol 44, Num 5-6 (1995) 505-525.
- [7] K. Fritscher, C. Leyens, M. Peters. *Development of a low-expansion bond coating for Ni-base superalloys*. Materials Science and Engineering A, Vol 190, Num 1-2 (1995) 253-258.
- [8] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez. *Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings*. Aerospace Science and Technology, Vol 7, Num 1 (2003) 73-80.
- [9] W.B.G. Marijnissen, A. Van Lieshout. *The evolution of thermal barrier coatings-status and upcoming solutions for today's key issues*. Surface and Coatings Technology, Vol 120-121 (1999) 61-67.
- [10] J.C. Williams, D. Coutouradis. *Materials for Advanced power Engineering*. Kluwer Academic (1994) 1831-1846.
- [11] I. Kvernes, E. Lugscheider, F. Ladru. *Lifetime and degradation processes of TBCs for diesel engines*. [www.rwth-aachen.de/ww/Ww/veroeffentlichungen/cost501/cost501.htm](http://www.rwth-aachen.de/ww/Ww/veroeffentlichungen/cost501/cost501.htm), (1998).
- [12] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit. *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings*. Progress in Materials Science, Vol 46, Num 5 (2001) 505-553.

- [13] S. Stecura. *Effects of yttrium, aluminum and chromium concentrations in bond coatings on the performance of zirconia-yttria thermal barriers*. Thin Solid Films, Vol 73, Num 2 (1980), 481-489.
- [14] C.G. Levi. *Emerging Materials and Processes for Thermal Barrier Systems*. Current Opinion in Solid. State and Materials Science, Vol 8, Num 1 (2004) 77-91.
- [15] B. Leclercq. *Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zircone-relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires*. Manuscrit de thèse, Université de Limoges, numéro d'ordre 31 bis (2002) 226 pages.
- [16] J.T. DeMasi-Marcin, K.D. Sheffler, S. Bose. *Mechanisms of degradation and failure in a plasma deposited thermal barrier coating*. International gas turbine and aeroengine congress and exhibition. 34, Toronto , CANADA, Vol 112, Num 4 (1990) 521-526.
- [17] H.M. Choi, B.S. Kang, K .W. Choi, D.G. Choi, S.K. Choi, J.C. Kim, Y.K. Park, G.M. Kim. *Effect of the thickness of plasma-sprayed coating on bond strength and thermal fatigue characteristics*. Journal of Materials Science, Vol 33, Num 24 (1998) 5895-5899.
- [18] G. Antou. *Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in-situ utilisant un laser à diodes*. Manuscrit de thèse, Université Louis Pasteur, Limoges (2004) .
- [19] D.V. Rigney, R. Viguie. D.J. Wortman. *PVD TBC applications and process development for aircraft engines*. Journal of Thermal Spray Technology, Vol 6, Num2 (1995) 167-175.
- [20] B.A. Movchan, G.S. Marinski. *Gradient protective coatings of different application produced by EB-PVD*. Surface and Coatings Technology, Vol 100-101, Num 1-3 (1998) 309-315.
- [21] D.D. Hass. *Thermal barrier coatings via directed vapor deposition*. Manuscrit de thèse. Université de Virginie (2000) 248 pages.  
[www.ipm.virginia.edu/research/PVD/Pubs/thesis6/Hass\\_PHD2000.pdf](http://www.ipm.virginia.edu/research/PVD/Pubs/thesis6/Hass_PHD2000.pdf)
- [22] R.J. Christensen, D.M Lipkin, D.R. Clarke, K. Murphy. *Non destructive evaluation of the oxidation stresses through thermal barrier coatings using Cr<sup>3+</sup> piezospectroscopy*. Applied Physics Letters, Vol 69, Num 24 (1996) 3754-3756.
- [23] A. Strawbridge, H.E. Evans. *Mechanical failure of thin brittle coatings*. Engineering Failure Analysis, Vol 2, Num 2 (1995) 85-103.
- [24] H.E. Evans. *Stress effects in high temperature oxidation of metals*. International Materials Reviews, Vol 40, Num 1 (1995) 1-40.
- [25] J.K. Tien, J.M. Davidson. *Stress effects and the oxidation of metals*. Edited by J.V. Cathcart. Metallurgical society of AIME, New York (1975) 200.

- 
- [26] B. Goswami, S.K. Sahay, A.K. Ray. *Application of thermal barrier coatings on combustion chamber liners-A review*. High Temperature Material and Processes, Vol 23, Num 3 (2004).
- [27] P.Y. Thery. *Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison (Ni,Pt)Al ou NiAl(Zr)*. Manuscrit de thèse. Université Joseph Fourier, Châtillon (2007) 179 pages.
- [28] D. Stöver, C. Funke. Directions of the development of thermal barrier coatings in energy applications. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol 92, Num 93 (1999) 195-202.
- [29] M. Caliez. *Approche locale pour la simulation de l'écaillage des barrières thermiques EBPVD*. Manuscrit de thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris en Science et Génie des Matériaux (2001) 155 pages.
- [30] C. Guerre, R. Molins, L. Remy. *Study of the coating stability of a TBC system*. Materials at High Temperatures, Vol 17, Num 2, (2000) 197-204.
- [31] M. Larnicol, C. Rio, Y. Renollet, Y. Pioche, R. Mévrel. *Etude des phénomènes d'interdiffusion dans le système AM1/NiAl(Pt)/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Le Journal de Physique IV, Vol 10, Num Pr4 (2000) 161-166.
- [32] V.R. Vosberg, W. Fischer, M.G. Berger, D. Clemens, W.J. Quadackers, H. Nickel, *Stress measurement in alumina scales on high temperature alloys using X-ray evaluation and laser raman spectroscopy*. Fresenius' journal of analytical chemistry, Vol 355, Num 5-6 (1996) 745-747.
- [33] C. Funke, B. Siebert, R. Va-en, D. Stover. *Properties of ZrO<sub>2</sub>-7wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-thermal barrier coatings in relation to plasma spraying conditions*. Proc. 10th Natl. Thermal Spray Conf., Indianapolis, IN, USA (15-19 September 1997).
- [34] N. Czech, F. Schmitz, W. Stamm. *Improvement of MCrAlY coatings by addition of Rhenium*. Surface and Coatings Technology, Vol 68-69 (1994) 17-21.
- [35] R.G. Wellman, M.J. Deakin, J.R. Nicholls. *The effect of TBC morphology and aging on the erosion rate of EB-PVD TBCs*. Tribology International, Vol 38, Num 9 (2005) 798-804.
- [36] X. Chen, R. Wang, N. Yao, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, R.W. Bruce. *Foreign object damage in a thermal barrier system: mechanisms and simulations*. Materials Science and Engineering A, Vol 352, Num 1-2 (2003) 221-231.
- [37] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans. *Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration*. Materials Science and Engineering A, Vol 490, Num 1-2 (2008) 26-35.
- [38] C. Mercer, S. Faulhaber, A.G. Evans, R. Darolia. *A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration*. Acta Materialia, Vol 53, Num 4 (2005) 1029-1039.
-



- 
- [39] R.G. Wellman, J.R. Nicholls. *Erosion, corrosion and erosion-corrosion of EB PVD thermal barrier coatings*. Tribology International, Vol 41, Num 7 (2008) 657–662.
- [40] S. Sridharan , L.Xie , E.H. Jordan , M. Gell. *Stress variation with thermal cycling in the thermally grown oxide of an EB-PVD thermal barrier coating*. Surface and Coatings Technology, Vol 179, Num 2-3 (2004) 286–296.
- [41] D.R. Mumm, M. Watanabe, A.G. Evans, J.A. Pfaendtner. *The influence of test method on failure mechanisms and durability of a thermal barrier system*. Acta Materialia, Vol 52, Num 5 (2004) 1123-1131.
- [42] C. Leyens, I.G. Wright, B.A. Pint. *Hot corrosion of an EB-PVD thermal-barrier coating system at 950°C*. Oxidation of Metals, Vol 54, Num 5-6 (2000) 401-424.
- [43] A. Kawasaki, R. Watanabe. *Thermal fracture behavior of metal/ceramic functionally graded materials*. Engineering Fracture Mechanics, Vol 69, Num 14 (2002) 1713-1728.
- [44] A. Raffaitin, F. Crabos, E. Andrieu, D. Monceau. *Advanced burner-rig test for oxidation-corrosion resistance evaluation of MCrAlY/superalloys systems*. Surface and Coatings Technology, Vol 201, Num 7 (2006) 3829-3835.
- [45] J. Wigren, L. Pejryd. *Thermal barrier coatings - Why, how, where and where to*. Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference: Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century, Nice, France ( mai 1998) 1531-1542.
- [46] R.A Miller. *Oxidation based model for thermal barrier coating life*. Journal of the American Ceramic Society, Vol 7, Num 8 (1984) 517-521.
- [47] W.G Mao, C.Y. Dai, Y.C Zhou, Q.X Liu. *An experimental investigation on thermo-mechanical buckling delamination failure characteristic of air plasma sprayed thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, Vol 201, Num 14 (2007) 6217-6227.
- [48] A.T. Fry, J. Banks, J. Nunn, L.J. Brown. *Comparaison of the thermal cycling performance of thermal barrier coatings under isothermal and heat flux conditions*. Présentation poster, 7th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, HTCPM (2008).
- [49] V. Gupta, J. Yuan, A. Pronin. *Recent developments in the laser spallation technique to measure the interface strength and its relationship to interface toughness with applications to metal/ceramic, ceramic/ceramic and ceramic/polymer interfaces*. Journal of Adhesion Science and Technology, Vol 8, Num 6, (1994) 713-747.
- [50] M. Boustie. E. Auroux, J.P. Romain. *Application of the laser spallation technique to the measurement of the adhesion strength of tungsten carbide coatings on superalloy substrates*. European Physical Journal - Applied Physics, Vol 12, Num 1 (2000) 47-53.
- [51] D. Zhu, S.R. Choi, R.A. Miller. *Development and thermal fatigue testing of ceramic thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, Vol 188-189 (2004) 146-152.
-

- 
- [52] A. Delmas, J.C. Li. *Study of an optical device used to homogenize a laser beam. Application to emissivity measurements on semitransparent materials at high temperature.* International Journal of Thermophysics, Vol 24, Num 5 (2003) 1427-1439.
- [53] P. Robin. *Modélisation et diagnostic de barrières thermiques sous chargement thermique cyclique.* Manuscrit de thèse, Université de Sherbrooke, Université de Limoges, (2005) 294 pages.
- [54] P.G. Klemens, M. Gell. *Thermal conductivity of thermal barrier coatings.* Materials Science and Engineering A, Vol 245, Num 2 (1998) 143-149.
- [55] A. Nusair Khan, J. Lu. *Behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings, subject to intense thermal cycling.* Surface and Coatings Technology, Vol 166, Num 1 (2003) 37-43.
- [56] A.K. Ray, N. Roy, B. Dash, D.K. Das, V.R. Ranganath, B. Goswami, M.P. Singh, Y.N. Tiwari, P.K. Roy, H.K. Das. D. Sanyal, E.S. Dwarakadasa. *High temperature mechanical properties of thermal barrier coated superalloy applied to combustor liner of aero engines.* High Temperature Materials and Processes, Vol 25, Num 3 (2006) 109-119.
- [57] A. Peichl, T. Beck, O. Vöhringer. *Behavior of an EB-PVD thermal barrier coating system under thermal-mechanical fatigue loading.* Surface and Coatings technology, Vol 162, Num 2-3 (2003) 113-118.
- [58] S. Takahashi, M. Yoshida, R. Kawamura, Y. Harada. *In-situ observation of failure behavior for plasma sprayed thermal barrier coating systems under static loadings.* Materials Science Forum, Vol 522-523 (2006) 345-352.
- [59] Y.H. Qi, P. Bruckel, P. Lours. *Interfacial toughness of the nickel-nickel oxide system.* Journal of Materials Science Letters, Vol 22, Num 5 (2003) 371-374.
- [60] R.G. Wellman, A. Dyer, J.R. Nicholls. *Nano and Micro indentation studies of bulk zirconia and EB PVD TBCs.* Surface and Coatings Technology, Vol 176, Num 2 (2004) 253–260.
- [61] D. Chicot, P. Araujo, N. Horny, A. Tricoteaux, J. Lesage. *Application of the interfacial indentation test for adhesion toughness determination.* Surface & Coatings Technology, Vol 200, Num 1-4 (2005) 174 – 177.
- [62] B.Z. Janos, E. Lugscheider, P. Remer. *Effect of thermal aging on the erosion resistance of air plasma sprayed zirconia thermal barrier coating.* Surface and Coatings Technology. Vol 113, Num 3 (1999) 278-285.
- [63] J.R. Nicholls, Y. Jaslier, D.S. Rickerby. *Erosion and foreign object damage of thermal barrier coatings.* Materials Science Forum, Vol 251-254 (1997) 935-948.
- [64] H. E. Evans. *Modelling oxide spallation.* Materials at High Temperatures, Vol 12, Num 2-3 (1994) 219-227.
- [65] J.A. Haynes, E.D. Rigney. M.K. Ferber, W.D. Porter. *Oxidation and degradation of a*
-

*plasma-sprayed thermal barrier coating system*. Surface and Coatings Technology, Vol 86-87 (1996) 102-108.

[66] D. Monceau, D. Poquillon. *Continuous Thermogravimetry under Cyclic Conditions*. Oxidation of Metals, Vol 61, Num 1-2 (2004) 143-163.

[67] S. Sureau. *Quantification de la cinétique d'oxydation cyclique d'alliages aluminiformeurs : modélisation Monte Carlo de l'écaillage et mise au point d'un nouvel appareil de thermogravimétrie cyclique*. Manuscrit de thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (2006) 152 pages.

[68] A. Vande Put, D. Monceau, D. Oquab. *Cyclic thermogravimetry of TBC systems*. Surface & Coatings Technology, Vol 202, Num 4-7 (2007) 665–669.

[69] G. Moulin, M. Lambertin. *High temperature corrosion study: experimental techniques*. Rev. Met. Paris, Num 9 (2002) 701-708.

[70] D. Renush, H. Echsler, M. Schutze. *The role that interacting failure mechanisms have on the lifetime of APS-TBC under oxidizing conditions*. Materials Science Forum, Vol 401-404 (2004) 729-736.

[71] M.J. Stiger, G.H. Meier, F.S. Pettit, Q. Ma, J.L. Beuth, and M.J. Lance. Accelerated cyclic oxidation testing protocols for thermal barrier coatings and alumina-forming alloys and coatings. Material and Corrosion 57 (2006) 73-85.

[72] X.Q. Ma, S. Cho, M. Takemoto. *Acoustic emission source analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings during four-point bend tests*. Surface and Coatings Technology, Vol 139 (2001) 55-62.

[73] P. Lours, Y. Le Maout, D. Adé, B. Pieraggi. *Direct examinations of oxide scales upon cooling : a new way to analyse oxide scale spallation*. Materials Science Forum, Vol 461-464 (2004) 639-646.

[74] J.L. Smialek, D. Zhu, M.D. Cuy. *Moisture-induced delamination video of an oxidized thermal barrier coating*. Scripta Materialia, Vol 59, Num 1 (2008) 67–70.

[75] J. Lacaze, M. Lupker, N. Vialas, D. Monceau. *Application of image analysis and image simulation for quantitative characterization of scale spallation during cyclic oxidation of a Pt-aluminide coating*. Intermetallics, Vol 14, Num 1 (2006) 423-434.

[76] Z.A. Chaudhury, G.M. Newaz, S.Q. Nusier, T. Ahmed. *Interfacial damage in EB-PVD thermal barrier coatings due to thermal cycling*. Materials Science and Engineering A, Vol 231, Num 1-2 (1997) 34-41.

[77] B. Franke, Y.H. Sohn, X. Chen, J.R. Price, Z. Mutasim. *Monitoring damage evolution in thermal barrier coatings with thermal wave imaging*. Surface and Coatings Technology, Vol 200, Num 5-6 (2005) 1292-1297.

- [78] G. Newaz, X. Chen. *Progressive damage assessment in thermal barrier coating using thermal wave imaging technique*. Surface and Coatings Technology, Vol 190, Num 1 (2005) 7-14.
- [79] E.A.G. Shillington, D.R. Clarke. *Spalling failure of a thermal barrier coating associated with aluminium depletion in the bond coat*. Acta Materialia, Vol 47, Num 4 (1999) 1297-1305.
- [80] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, K.S. Murphy. *Oxidation-induced failure of EB-PVD thermal barrier coatings*. Surface and Coatings technology, Vol 146-147 (2001) 124-131.
- [81] J.W. Byeon, B. Jayaraj, S. Vishweswaraiah, S. Rhee, V.H. Desai, Y.H. Sohn. *Non-destructive evaluation of degradation in multi-layered thermal barrier coatings by electrochemical impedance spectroscopy*. Materials Science and Engineering A, Vol 407, Num 1-2 (2005) 213-225.
- [82] B. Jayaraj, V.H. Desai, C.K. Lee, Y.H. Sohn. *Electrochemical impedance spectroscopy of porous  $ZrO_2$ -8wt% $Y_2O_3$  and thermally grown oxide on nickel aluminide*. Materials Science and Engineering A, Vol 372, Num 1-2 (2004) 278-286.
- [83] D. Monceau. *Oxidation kinetics modeling for lifetime prediction*. Gordon conference, Colby-Sawyer College, New London, NH (2003).
- [84] D. Poquillon, D. Monceau. *Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high temperature cyclic oxidation kinetics data*. Oxidation of Metals, Vol 59, Num 3-4 (2003) 409-431.
- [85] D. Poquillon, D. Monceau. *Prediction of high temperature cyclic oxidation kinetics with simple statistical spalling model*. TMS Annual Meeting, Vol. Materials Lifetime Science Engineering. San Diego: TMS (2003) 165.
- [86] J.L. Smialek. *A deterministic interfacial cyclic oxidation spalling model*. Acta Materialia, Vol 51, Num 2 (2003) 469-483.
- [87] J.L. Smialek. *Universal characteristics of an interfacial spalling cyclic oxidation model*. Acta Materialia, Vol 52, Num 8 (2004) 2111-2121.
- [88] J. L. Smialek. *Cyclic oxidation modelling and life prediction*. Materials Science Forum, Vol 461-464 (2004) 663-670. Proceedings of High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, le Embiez, France, May 15-21, 2004.
- [89] Q. Brewster. *Thermal radiative transfer and properties*. Wiley and sons (1992).
- [90] S. Monteix. *Modélisation du chauffage convecto-radiatif de préformes en P.E.T pour la réalisation de corps creux*. Manuscrit de thèse. Ecole nationale supérieure des mines de Paris (ENSM), Paris, France (2001) 224 pages.
- [91] L.A. Dombrovsky, H. Kamdem Tagne, D. Baillis, L. Gremillard. *Near infrared properties of porous zirconia ceramics*. Infrared Physics & Technology, Vol 51, Num 1 (2007) 44-53.

- [92] F. E. Pfefferkorn, F.P. Incropera, Y.C. Shin. *Surface temperature measurement of semi-transparent ceramics by long wavelength pyrometry*. Journal of Heat Transfer, Vol. 125, Num 1 (2003) 48-56.
- [93] J.R. Nicholls, K.K. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby. *Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD-TBCs*. Surface and Coating Technology, Vol 151-152 (2002) 383-391.
- [94] S. Gossé. *Caractérisation de l'alumine issue de la combustion de propergols aluminisés, contribution à l'évaluation de l'émissivité de l'alumine à haute température, influence de l'ambiance gazeuse environnante*. Manuscrit de thèse, Université d'Orléans (2004).
- [95] K. Tsukuma. *Transparent titania-Yttria-Zirconia Ceramics*. J. Mater. Sci. Letter, Vol 5, Num 11 (1986) 1143-1144.
- [96] M. Huetz-Aubert. *Thermique et Rayonnement, propriétés radiatives, échanges d'énergie*. ECP (1985).
- [97] R. A. Versaci, D. Clemens, W. J. Quadakkers. *Distribution and transport of yttrium in alumina scales on iron-base ODS alloys*. Solid State Ionics, Vol 59, Num 3-4 (1993) 235-242.
- [98] H. Nickel, W.J. Quadakkers. Heat Resistant Material, Proceedings of the First International Conference, Fontana, Wisconsin, USA (23-26 september 1991) 87.
- [99] R.J. Chritensen, V.K. Tolpygo, D.R. Clarke. *The influence of the reactive element yttrium on the stress in alumina scales formed by oxidation*. Acta materialia, Vol 5, Num 4 (1997) 1761-1766.
- [100] G.C. Rybicki, J.L. Smialek. *Effect of the  $\theta$  to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation on the oxidation behavior of  $\beta$ -NiAl+Zr*. Oxidation of Metals, Vol 31 (1989) 275-304.
- [101] J. Lesage, M.H. Staia, D. Chicot, C. Godoy, P.E.V. De Miranda. *Effect of thermal treatments on adhesive properties of a NiCr thermal sprayed coating*. Thin Solid Films, Vol 377-378 (2000) 681-686.
- [102] J.B. Davis, H.C. Cao, G. Bao, A.G Evans. *The fractures of interfaces : an elastic indentation technique*. Acta Metallurgica et Materialia, Vol 39, N°5 (1991) 1019-1024.
- [103] J. Colombon, B. Capelle. *Optimisation des procédés de dépôt plasma vis-à-vis de l'adhérence*. Contraintes résiduelles et Nouvelles technologies, Recueil de conférence, Edition du CETIM (1990) 99.
- [104] P. Ostojic, R. Mc Pherson. *Indentation toughness testing of plasma sprayed coatings*. Mat. Forum, Vol 10, n°4 (1987) 247-255.
- [105] C.S. Richard, G. Beranger, J. Lu, J.F. Flavenot. *The influences of heat treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAlY coatings*. Surface and Coatings Technology, Vol 82, Num 1-2 (1996) 99-109

- [106] A. Pertuz. *Indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus*. Manuscrit de thèse. Université des sciences et technologies de Lille, 2003.
- [107] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall. *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements*. Journal of American Ceramic Society, Vol 64, Num 9 (1981) 533-538.
- [108] S. Guo, Y. Kagawa. *Effect of thermal exposure on hardness and Young's modulus of EB-PVD yttria-partially-stabilized zirconia thermal barrier coatings*. Ceramics International, Vol 32, Num 3 (2006) 263–270.
- [109] Y.C. Zhou, T. Hashidat, Y. Jian. *Determination of interface fracture toughness in thermal barrier coating system by blister tests*. Journal of engineering materials and technology, Vol 125, Num 2 (2003) 176-182.
- [110] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke. *Spalling failure of  $\alpha$ -alumina films grown by oxidation. II. Decohesion nucleation and growth*. Materials Science and Engineering A, Vol 278, Num 1-2 (2000) 151-161.
- [111] D. R. Clarke, V. K. Tolpygo, M. Gentleman. *Luminescence-based characterization of protective oxides: from failure mechanisms to non-destructive evaluation*. Materials Science Forum, Vol 461-464 (2004) 621-630.
- [112] A. Galerie, F. Toscan, E. N'Dah, K. Prybylski. *Measuring adhesion of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scales on Fe-based alloys*. Materials Science Forum, Vol 461-464 (2004) 631-638.
- [113] V.K. Tolpygo and D.R. Clarke. *Wrinkling of  $\alpha$ -alumina films grown by oxidation II. Oxyde separation and failure*. Acta Materialia, Vol 46, Num 14 (1998) 5167-5174.
- [114] J. Mougin, G. Lucazeau, A. Galerie, M. Dupeux. *Influence of cooling rate and initial surface roughness on the residual stresses in chromia scales thermally grown on pure chromium*. Materials Science and Engineering A, Vol 308, Num 1-2 (2001) 118-123.
- [115] C. Mennicke, M.Y. He, D.R. Clarke, J.S. Smith. *The role of secondary oxide inclusions (« pegs ») on the spalling resistance of oxide films*. Acta Materialia, Vol 48, Num 11(2000) 2941-2949.
- [116] M.C. Garcia-Alonso, M.L. Escudero, J.L. Gonzalez-Carrasco, J. Chao. *Effect of substrate roughness on the corrosion behaviour of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MA 956}$  system*. Biomaterials, Vol 21, Num 1 (2000) 79-87.
- [117] Z.G. Zhang, P.Y. Hou, F. Gesmundo, Y. Niu. *Effect of surface roughness on the development of protective  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Fe–10Al (at.%) alloys containing 0–10 at.% Cr*. Applied Surface Science, Vol 253, Num 2 (2006) 881–888.
- [118] J. Chao, J.L. Gonzalez-Carrasco. *The role of the surface roughness on the integrity of thermally generated oxide scales. Application to the Al203/MA956 system*. Materials Science and Engineering A, Vol 230, Num 1-2 (1997) 39-48.

- 
- [119] D. Poquillon, D. Oquab, B. Viguiet, F. S  n  c, D. Monceau. *High-temperature oxidation kinetics of NiAl single crystal and oxide spallation as a function of crystallographic orientation*. Materials Science and Engineering A, Vol 381 (2004) 237–248.
- [120] Z.G. Yang, P.Y. Hou. *Wrinkling behavior of alumina scales formed during isothermal oxidation of Fe–Al binary alloys*. Materials Science and Engineering A, Vol 391, Num 1-2 (2005) 1-9.
- [121] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke. *Wrinkling of  $\alpha$ -alumina films grown by thermal oxidation I. Quantitative studies on single crystals of Fe-Cr-Al alloy*. Acta Materialia, Vol 46, Num 14 (1998) 5153-5166.
- [122] M.A. Montealegre, G. Strehl, J.L. González-Carrasco, G. Borchardt. *Oxidation behaviour of novel ODS FeAlCr intermetallic alloys*. Intermetallics. Vol 13, Num 8 (2005) 896–906.
- [123] H.E. Evans, A. Strawbridge, R.A. Carolan, C.B. Ponton. *Creep effects on the spallation of an alumina layer from a NiCrAlY coating*. Materials Science and Engineering A, Vol 225 (1997) 1-8.
- [124] A.G. Evans, J.W. Hutchinson. *The mechanics of coating delamination in thermal gradients*. Surface and Coatings Technology, Vol 201, Num 18 (2007) 7905-7916.
- [125] H. Guo, S. Gong , K.A. Khor , H. Xu. *Effect of thermal exposure on the microstructure and properties of EB-PVD gradient thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, Vol 168, Num 1 (2003) 23–29.
- [126] I. Spitsberg, K. More. *Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats*. Materials Science and Engineering A, Vol 417, Num 1-2 (2006) 322-333.
- [127] H.M. Tawancy, N. Sridhar, N.M. Abbas, D. Rickerdy. *Failure mechanism of a thermal barrier coating system on a nickel-base superalloy*. Journal of materials Science, Vol 33, Num 3 (1998) 681-686.
- [128] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, K.S. Murphy. *Evaluation of interface degradation during cyclic oxidation of EB-PVD thermal barrier coatings and correlation with TGO luminescence*. Surface & Coatings Technology, Vol 188-189 (2004) 62-70.
- [129] X.C Zhang, B.S. Xu, H.D. Wang, Y.X. WU. *Effect of oxide thickness,  $Al_2O_3$ , interlayer and interface asperity on residual stresses in thermal barrier coatings*. Materials and Design, Vol 27, Num 10 (2006) 989–996.
- [130] M. Li, XiaSun , W. Hu, H. Guan. *Thermal shock behavior of EB-PVD thermal barrier coatings*. Surface & Coatings Technology, Vol 201, Num 16-17 (2007) 7387-7391.
-





---

# Tables des figures, tableaux et équations

## Chapitre I

<i>Figure I- 1: Représentation schématique des divers processus d'oxydation à haute température des métaux et alliages [4 (Huntz)]</i> .....	17
<i>Figure I- 2: Processus de formation d'une couche d'oxyde [4 (Huntz)]</i> .....	18
<i>Figure I- 3: Les deux types d'oxydation [4 (Huntz)]</i> .....	19
<i>Figure I- 4: Evolution de la température d'utilisation des aubes de turbine avec l'amélioration des alliages et l'utilisation de barrières thermiques [8 (Schulz)]</i> .....	21
<i>Figure I- 5: Aube de turbine revêtue d'une TBC</i> .....	22
<i>Figure I- 6: Bénéfices potentiels pour les turbines à gaz avec l'utilisation</i> .....	23
<i>Figure I- 7: Les éléments constituant une TBC [12 Evans]</i> .....	23
<i>Figure I- 8: Comparaison de la conductivité thermique de différents matériaux [12 Evans]</i> .....	25
<i>Figure I- 9: Le phénomène d'isolation thermique d'une TBC [15 (Leclercq)]</i> .....	25
<i>Figure I- 10: Le principe de la projection plasma [18 (Antou)]</i> .....	27
<i>Figure I- 11: : Principe du dépôt EB-PVD [20 (Movchan)]</i> .....	27
<i>Figure I- 12: : Morphologie d'un dépôt réalisé par projection plasma [21 (Hass)]</i> .....	28
<i>Figure I- 13: Morphologie d'un dépôt réalisé par EB-PVD [21 (Hass), 22 (Christensen)]</i> ....	28
<i>Figure I- 14: Les deux modes d'écaillage [23 (Stawbridge)]</i> .....	31
<i>Figure I- 15: Fissuration horizontale [12 Evans]</i> .....	37
<i>Figure I- 16 : Fissuration verticale [12 (Evans)]</i> .....	37
<i>Figure I- 17: Présence de CMAS à la surface et à l'intérieur d'une TBC [38 (Mercer)]</i> .....	38
<i>Figure I- 18: Synthèse des modes d'endommagement des TBC dans un environnement « moteur » [39 (Wellman)]</i> .....	39
<i>Figure I- 19: Banc d'érosion [63 Nicholls]</i> .....	44
<i>Figure I- 20: (a) Schéma de principe d'un banc de mesure infrarouge, (b) Exemple de résultat : évolution de l'image thermique d'un échantillon en fonction du nombre de cycles d'oxydation [77 (Franke)]</i> .....	47
<i>Figure I- 21: Principe de la piezospectroscopie</i> .....	47
<i>Figure I- 22: (a) Schéma électrique équivalent d'une TBC, (b) Variation des propriétés électriques d'un constituant de la TBC [82 (Jayaraj)]</i> .....	48
<i>Figure I- 23: Illustration du fonctionnement du modèle qui met en évidence la croissance de la couche d'oxyde, son écaillage et la consommation du métal pour <math>p=0,25</math> [84 (Poquillon)]</i> .....	50
<i>Figure I- 24: Illustration du fonctionnement du modèle dans le cas A (<math>j &lt; n_0</math>) [86 (Smialek)]</i> .....	52
<i>Tableau I- 1: Les principales méthodes d'essais et d'analyse</i> .....	54

## Chapitre II

Figure II- 1: Gamme de fabrication du PM2000 .....	64
Figure II- 2: (a) Microstructure particulière du PM2000 (b) Coupe montrant la couche d'oxyde protectrice en alumine.....	64
Figure II- 3: (a) Vue globale de l'échantillon (b) Vue en coupe de la barrière thermique .....	66
Figure II- 4: (a) Schéma de découpe des échantillons dia 25 mm (b) Echantillon obtenu ....	67
Figure II- 5: Protocole expérimental .....	68
Figure II- 6: Echantillon sur son support .....	70
Figure II- 7: Protocole de traitement et analyse des images .....	73
Figure II- 8: Les différentes étapes de l'algorithme de calcul des fractions écaillées.....	74
Figure II- 9: Images binaires illustrant la méthode utilisée pour l'analyse morphologique des écaïlles.....	74
Tableau II- 1: Composition massique du PM2000 .....	63
Tableau II- 2: Procédure de préparation des échantillons en PM2000 .....	65
Tableau II- 3: Composition massique de l'AM3.....	65
Tableau II- 4: Composition massique de l'AM1.....	66
Tableau II- 5: Protocole de préparation des échantillon revêtus d'une barrière thermique...	67

## Chapitre III

Figure III- 1: Répartition des températures dans le système métal/TBC .....	82
Figure III- 2: Principe de fonctionnement .....	87
Figure III- 3: Séquencement des opérations du moyen d'essai pour réaliser un cycle .....	88
Figure III- 4: Élément chauffant choisi pour fabriquer le four .....	89
Figure III- 5: (a) Élément chauffant en configuration de test (b) Evolution des températures en différents points de l'élément chauffant .....	90
Figure III- 6: Bâti du four .....	91
Figure III- 7: Principe du porte-échantillons .....	92
Figure III- 8: Représentation du porte-échantillons lors des simulations numériques .....	93
Figure III- 9: (a) Répartition des températures dans le porte-échantillons (b) grossissement de l'échantillon.....	94
Figure III- 10: (a) Evolution du gradient thermique en fonction du type de revêtement .....	95
Figure III- 11: (a) Maquette du porte-échantillons (b) Réalisation de cycles thermiques .....	96
Figure III- 12: Vue en coupe de l'échangeur thermique du porte-échantillons .....	99
Figure III- 13: Vue en coupe de la partie supérieure du porte-échantillons (la colonne) ....	100
Figure III- 14: Vue globale du porte-échantillons .....	101
Figure III- 15: Libre parcours de $\mu\text{m}$ issus de Equation III-5 et Equation III-6.....	105
Figure III- 16: Emissivité spectrale normale $\text{ZrO}_2$ .....	106
Figure III- 17: Emissivité spectrale $\text{ZrO}_2$ (expérimental).....	107
Figure III- 18: Vue générale du moyen d'essai .....	110
Figure III- 19: Evolution de la température "à coeur" d'un échantillon lors de la mise en température d'un essai sans gradient thermique.....	112
Figure III- 20: Différents profils de refroidissement obtenus lors d'essais réalisés sans gradient thermique .....	113

Figure III- 21: Vitesse de chauffage maximale pour un échantillon de PM2000 lors d'un essai sans gradient thermique .....	114
Figure III- 22: Vitesses de chauffe maximale pour un échantillon AM3/TBC en condition de gradient thermique .....	114
Figure III- 23: Différentes conditions thermiques obtenues en faisant varier la configuration du porte-échantillons et la puissance du four .....	115
Figure III- 24: Vitesse de refroidissement maximale pour un échantillon de PM2000 lors d'un essai sans gradient thermique .....	116
Figure III- 25: Vitesses de refroidissement maximales pour un échantillon AM3/TBC lors d'un essai avec gradient thermique .....	116
Figure III- 26: Représentation schématique de l'ensemble capteur/optique/échantillon.....	118
Figure III- 27: Exemple d'analyse d'image .....	120
Figure III- 28: Influence de l'orientation de la source lumineuse sur les éléments observés	121
Tableau III- 1: Propriétés physiques des matériaux utilisés pour les calculs .....	93
Tableau III- 2: Valeurs du gradient thermique en fonction de la hauteur du porte-échantillons .....	94
Tableau III- 3: Différentes configurations étudiées lors des essais préliminaires .....	97
Tableau III- 4: Liste des thermocouples utilisés sur le moyen d'essai .....	108
Tableau III- 5: Taille de la zone observée en fonction du réglage de la distance focale .....	118
Tableau III- 6: Résolutions massiques en fonction du type d'échantillon observé .....	120
Tableau III- 7: Synthèse des spécificités et des performances du moyen d'essai.....	123

## Chapitre IV

Figure IV- 1: Cinétiques d'oxydation du PM2000 à différentes températures .....	130
Figure IV- 2: Détermination des constantes paraboliques $k$ .....	131
Figure IV- 3: Tracé d'Arrhenius de la constante d'oxydation en fonction de l'inverse de la température .....	132
Figure IV- 4: Résultats des analyses DRX menées sur des échantillons oxydés à différentes températures.....	133
Figure IV- 5: Morphologie de surface d'un échantillon oxydé 168 heures à 1400 °C .....	134
Figure IV- 6: Morphologie de surface d'un échantillon oxydé 70 heures à 1150 °C .....	134
Figure IV- 7: Analyses EDX de surface d'un échantillon oxydé pendant 70 heures à 1150 °C .....	135
Figure IV- 8: Morphologie de surface d'un échantillon oxydé 200 heures à 880 °C .....	135
Figure IV- 9: Analyse EPMA de la couche d'oxyde et du substrat sous-jacent d'un échantillon oxydé 240 heures à 880 °C.....	136
Figure IV- 10: Analyses EPMA de la section de la couche d'oxyde d'un échantillon exposé 100 heures à 1400 °C .....	137
Figure IV- 11: Morphologie de surface d'un échantillon illustrant en détail une zone écaillée .....	139
Figure IV- 12: Abaque donnant les conditions d'écaillage en fonction du temps et de la température d'oxydation .....	140
Figure IV- 13(a) Principe de l'indentation interfaciale des barrières thermiques .....	142
Figure IV- 14: Image MEB de l'empreinte Vickers et de la fissure après essai d'indentation .....	144

Figure IV- 15: Principe de la détermination graphique des charges critiques provoquant la délamination de la barrière thermique .....	145
Figure IV- 16: Evolution de la charge critique $P_c$ en fonction de la durée de vieillissement.....	145
Figure IV- 17: Evolution de la ténacité en fonction de la durée du vieillissement.....	146
Figure IV- 18: Cycles réalisés sur les quatre échantillons .....	147
Figure IV- 19: Images extraites d'une séquence vidéo et binarisées par analyse d'images .	148
Figure IV- 20 Evolution des fractions écaillées en fonction de la température en cours de refroidissement et images extraites des séquences vidéo correspondant à 1% d'écaillage .....	149
Figure IV- 21: Evolution de la température critique d'écaillage avec la durée d'oxydation	150
Figure IV- 22: Images à la loupe binoculaire montrant le décollement.....	151
Figure IV- 23: Images issues d'une séquences vidéo montrant l'apparition et l'écaillage d'une cloque sur un échantillon oxydé 384 heures à 1300°C.....	152
Figure IV- 24: Images issues d'une séquence vidéo montrant l'apparition et l'écaillage de plusieurs cloques pour un échantillon oxydé pendant 384 heures à 1300°C .....	153
Figure IV- 25: Images réalisées à la binoculaire de plusieurs cloques d'un échantillon oxydé pendant 384 hrs à 1300 °C.....	153
Figure IV- 26: Séquence illustrant la formation d'une cloque et son écaillage différé .....	154
Figure IV- 27: Séquence illustrant la formation d'une cloque et son écaillage spontané (384 hrs d'oxydation à 1300 °C).....	154
Figure IV- 28: Séquence de formation d'un cloque et écaillage enregistrés avec une fréquence d'acquisition de 88000 images par seconde (384 hrs d'oxydation à 1300 °C) .....	155
Figure IV- 29: séquence de formation d'un cloque et écaillage enregistrés avec une fréquence d'acquisition de 148000 images par seconde (384 hrs d'oxydation à 1300 °C) .....	156
Figure IV- 30: Etude de sensibilité de $\gamma^F$ en fonction de $R$ .....	159
Figure IV- 31: (a) Décroissance de la densité des particules d'oxyde en fonction de la distance à l'échantillon (b) Surface des particules oxydées en fonction de leur distance par rapport au centre de l'échantillon .....	162
Figure IV- 32: Séquence d'images successives montrant les trajectoires des particules éjectées de l'échantillon et les panaches de poussières .....	162
Figure IV- 33: Panache de poussière provoqué par l'éjection d'une écaille.....	162
Figure IV- 34: Schéma de "découpe" de l'échantillon pour le calcul des cinétiques d'écaillage par zones .....	165
Figure IV- 35: Images binarisées représentant l'état d'écaillage final des quatre échantillons .....	166
Figure IV- 36: Cinétiques d'écaillage des quatre échantillons.....	167
Figure IV- 37: Evolution de la fraction écaillée en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	167
Figure IV- 38: Morphologie de surface d'un échantillon oxydé 384 hrs à 1300°C (a) 70% de la fraction écaillée finale (b) 100% de la fraction écaillée finale .....	168
Figure IV- 39: Desktop spalling d'un échantillon oxydé 384 hrs à 1300 °C.....	168
Figure IV- 40: Cinétiques d'écaillage normalisées des quatre échantillons .....	169
Figure IV- 41: Evolution des vitesses d'écaillage des trois régimes en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde .....	171
Figure IV- 42: Evolution des paramètres morphologiques des écailles en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde .....	172
Figure IV- 43: Evolution des paramètres $R_a$ (a) et $R_t$ (b) en fonction de la température d'oxydation .....	173
Figure IV- 44: Micrographies de surface après 168 heures à 1250 °C .....	174

Figure IV- 45: Distribution angulaire des écailles pour l'échantillon rugueux ( $Ra=0,96 \mu m$ )	175
Figure IV- 46: (a) Microstructure avant oxydation (b) Morphologie de surface après écaillage (384 hrs d'oxydation à $1300^\circ C$ ) (c) Superposition des deux images	176
Figure IV- 47: (a) Microstructure avant oxydation (b) Morphologie de surface après écaillage (384 hrs d'oxydation à $1300^\circ C$ ) (c) Superposition des deux images	176
Figure IV- 48: (a) Microstructure de l'échantillon (b) Morphologie de surface après écaillage (384 hrs à $1300^\circ C$ ) (c) Superposition des deux images	177
Figure IV- 49: Cinétiques d'écaillage globale et par zone	178
Figure IV- 50: (a) Microstructure de l'échantillon (b) Morphologie de surface après écaillage (384 hrs d'oxydation à $1300^\circ C$ )	179
Figure IV- 51: (a) Détail de la microstructure	180
Figure IV- 52: Image MEB montrant la surface « plissée » d'un échantillon après écaillage	181
Figure IV- 53: (a) Microstructure de l'échantillon et résultat de l'analyse EBDS grain par grain, (b) Morphologie finale d'écaillage, (c) Image MEB de l'interface entre deux grains	182
Figure IV- 54: Cinétiques d'écaillage grain par grain	183
Figure IV- 55: Etat des contraintes sur une couche d'oxyde ondulée [113 Tolpygo]	183
Figure IV- 56: Morphologie de rupture de la couche d'oxyde	184
Figure IV- 57: (a) Modèle et conditions aux limites lors utilisés pour les calculs (b) Graphe donnant l'évolution des différentes températures lors du refroidissement	186
Figure IV- 58: Faisceau des cinétiques d'écaillage des échantillons refroidis lentement	187
Figure IV- 59: Faisceau des cinétiques d'écaillage des échantillons oxydés 384 heures à $1300^\circ C$ puis refroidis à la vitesse de $5^\circ C.s^{-1}$	188
Figure IV- 60: Températures critiques d'écaillage des échantillons refroidis	189
Figure IV- 61: Morphologie de l'écaillage pour des échantillons oxydés 384 heures à $1300^\circ C$ puis refroidis à la vitesse de $0,5^\circ C.s^{-1}$ (a) et à la vitesse de $5^\circ C.s^{-1}$ (b)	190
Figure IV- 62: Cycles d'oxydation réalisés sur l'échantillon	191
Figure IV- 63: Evolution de la variation de masse par unité de surface et de la fraction surfacique écaillée en fonction du nombre de cycles	192
Figure IV- 64: (a) Grossissement du réseau obtenu après 8 cycles (b) Morphologie de surface après 10 cycles (20 heures à $1300^\circ C$ )	193
Figure IV- 65: (a) Morphologie de surface après 12 cycles (b) Morphologie de surface après 17 cycles (20 heures à $1300^\circ C$ )	194
Figure IV- 66: Morphologie de surface après 17 cycles	194
Figure IV- 67: Evolution de la durée de vie en fonction du mode d'oxydation et de la température du palier	198
Figure IV- 68: Séquence d'endommagement d'un échantillon oxydé en isotherme pendant 100 heures à $1150^\circ C$	199
Figure IV- 69: Micrographie d'une zone d'alumine adhérente à la sous-couche après écaillage (100 hrs d'oxydation isotherme à $1150^\circ C$ )	200
Figure IV- 70: Ecaillage de la barrière d'un échantillon oxydé sans gradient thermique à $1220^\circ C$ pendant une heure	200
Figure IV- 71: Endommagement successif d'un échantillon oxydé à $1180^\circ C$ sans gradient thermique pendant des cycles d'une heure	201
Figure IV- 72: Micrographie en coupe d'une fissure pour un échantillon oxydé pendant 20 cycles d'une heures à $1160^\circ C$	201
Figure IV- 73: Cloquage de la barrière après cinq cycles à $1200^\circ C$	202

<i>Figure IV- 74: Micrographie montrant le parcours de la fissure au niveau de la couche d'oxyde après 181 cycles à 1070 °C.....</i>	<i>202</i>
<i>Figure IV- 75: Morphologie de surface de la sous-couche après écaillage (1 heure d'oxydation à 1220 °C).....</i>	<i>203</i>
<i>Figure IV- 76: (a) Images thermiques d'une barrière thermique à l'état initial (b) d'une barrière thermique oxydée à 1200°C sans gradient thermique pendant 3 cycles de 1 heure et (c) morphologie de l'endommagement correspondante.....</i>	<i>204</i>
 <i>Tableau IV- 1: Valeur <math>k_p</math> en fonction de la température d'oxydation .....</i>	 <i>131</i>
<i>Tableau IV- 2: Valeurs du module d'Young et de la dureté utilisées pour le calcul de la ténacité .....</i>	<i>146</i>
<i>Tableau IV- 3: Caractéristiques physico-chimique, thermique et mécanique du système PM2000/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>158</i>
<i>Tableau IV- 4: Récapitulatif de l'analyse morphologique des écailles des quatre échantillons .....</i>	<i>158</i>
<i>Tableau IV- 5: Energies de rupture interfaciales en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde.....</i>	<i>158</i>
<i>Tableau IV- 6: Valeurs de R pour <math>\gamma = 40 \text{ J/m}^2</math> .....</i>	<i>159</i>
<i>Tableau IV- 7: Comparatif des valeurs de R calculées et de R mesurées.....</i>	<i>160</i>
<i>Tableau IV- 8: récapitulatif des cinétiques d'écaillage par zone des quatre échantillons....</i>	<i>165</i>
<i>Tableau IV- 9: Récapitulatif des vitesses d'écaillage des quatre échantillons lors des trois régimes pour les cinétiques brutes et normalisées.....</i>	<i>170</i>
<i>Tableau IV- 10: Aire, circularité et élongation moyennes des écailles en fonction de l'épaisseur d'oxyde .....</i>	<i>172</i>
<i>Tableau IV- 11: Fraction surfacique écaillée, compacité et élongation des écailles .....</i>	<i>174</i>
<i>Tableau IV- 12: Synthèse des résultats de l'analyse morphologique des écailles par zone ..</i>	<i>178</i>
<i>Tableau IV- 13: Vitesses d'écaillage par grain et pour trois sections .....</i>	<i>183</i>
<i>Tableau IV- 14: Fractions écaillées des échantillons refroidi lentement .....</i>	<i>188</i>
<i>Tableau IV- 15: Fractions écaillées des échantillons refroidi rapidement .....</i>	<i>188</i>
<i>Tableau IV- 16: Propriétés morphologiques moyennes des écailles des échantillons .....</i>	<i>191</i>
<i>Tableau IV- 17: Valeurs des différentes températures des échantillons lors des essais sous gradient thermique .....</i>	<i>197</i>



## Etude *in situ* sous gradient thermique de l'écaillage d'alliages alumino-formeurs et de barrières thermiques aéronautiques

Mots clés: oxydation haute température, écaillage, alumino-formeur, barrières thermiques, gradient thermique, vidéométrie, analyse *in situ*.

Le phénomène d'écaillage de la couche d'alumine formée à haute température sur l'alliage alumino-formeur PM2000 ou des barrières thermiques aéronautiques de type EB-PVD déposées sur des superalliages base nickel est étudié en utilisant un moyen d'essai spécialement développé au laboratoire. Entièrement automatisé, celui-ci permet de réaliser de longues campagnes de cyclage thermique tout en ayant la particularité d'imposer et de contrôler précisément un gradient de température dans la section des échantillons afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation des matériaux. Le moyen d'essai est également équipé d'une caméra classique, rapide ou infrarouge afin de réaliser un suivi *in situ* de l'écaillage des échantillons lors des phases de refroidissement. L'analyse et le traitement informatique des séquences vidéo obtenues permettent d'étudier avec une grande précision les différents mécanismes d'écaillage observés lors des cycles successifs et d'obtenir des informations importantes, telle que les cinétiques d'écaillage ou la morphologie des écailles.

Concernant l'étude du PM2000, plusieurs paramètres sont étudiés afin de comprendre leur influence sur l'écaillage : la rugosité du substrat, l'épaisseur de la couche d'oxyde, la vitesse de refroidissement, l'orientation cristallographique des grains et le nombre de cycle d'oxydation. La durée de vie des barrières thermiques est étudiée en fonction de la température d'oxydation ainsi que de la valeur du gradient thermique imposé au travers de la barrière. Des essais d'indentation interfaciale sont également réalisés afin de déterminer la ténacité apparente de l'interface substrat/TBC en fonction de l'état de vieillissement du système.

## *In situ* investigation under thermal gradient of spallation of alumina-forming alloys and thermal barrier coatings.

Keywords: High temperature oxidation, spallation, alumina-forming, thermal barrier coatings, thermal gradient, videometry, *in situ* investigation.

Spallation of the alumina layer grown at high temperature at the surface of the alumina forming alloy PM2000 or that of EB-PVD thermal barrier coatings (TBCs) coated on Ni based alloys is studied using a dedicated equipment specially designed in the laboratory. The equipment is capable of imposing a thermal gradient through the sample thickness in order to test the materials in conditions as close as possible to real service condition. The equipment has also the capacity to monitor *in situ* the spalling events that occur during the cooling phase of samples using high resolution camera, high speed camera or infrared camera. The analysis of images performed with a dedicated software allows a accurate description of the mechanisms of spallation during the successive cycles as well as the spallation kinetics or the morphology of the spalled particles.

The effects of various parameters on spallation are studied for alloy PM2000. Namely, a particular focus is placed on i) the surface roughness of the substrate ii) the oxide scale thickness, iii) the cooling rate, iv) the crystal orientation of grains, v) the number of oxidation cycles. The life of TBC is studied as a function of the oxidation temperature as well as the imposed thermal gradient. In addition, an attempt is made to determine the apparent toughness at the interface between the substrate and the TBC as well as its evolution with ageing time.